



**Ana Luísa de Almeida Pires da Fonseca**

Mestre em Engenharia Física

**Caracterização de microfluxos:  
medição, concepção e calibração.**

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em  
Engenharia Física

Orientador: Professor Orlando Manuel Neves Duarte  
Teodoro, Professor Associado, Departamento de Física  
da FCT/UNL

Júri:

Presidente: Reitor da Universidade Nova de Lisboa  
Arguente(s): Prof. Doutora Maria Emília da Encarnação Rosa  
Eng. Paulo Manuel Cabral

Vogais: Prof. Doutora Helena Margarida Nunes Pereira  
Prof. Doutora Florinda Mendes da Costa  
Prof. Doutora Ana Sofia Leonardo Vilela de Matos



**Novembro de 2013**



# **Caracterização de microfluxos: medição, concepção e calibração**

**Ana Luísa de Almeida Pires da Fonseca**

**Novembro de 2013**



Caracterização de microfluxos: medição, concepção e calibração © 2013 por Ana Pires da Fonseca, FCT/UNL e da UNL.

Todos os direitos reservados.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

---

Desde o início do doutoramento, contei com a confiança e o apoio de inúmeras pessoas e instituições. Sem aqueles contributos, este trabalho não teria sido possível.

Os primeiros agradecimentos vão naturalmente para o Professor Doutor Orlando Teodoro que assumiu a orientação científica deste trabalho. Devo-lhe o permanente acompanhamento, associado a uma total disponibilidade. A sua experiencia, o seu saber e o seu rigor científicos foram determinantes para a conclusão deste trabalho. Apresento o meu sincero agradecimento não só pelo seu encorajamento mas também por todo o seu esforço, pelo seu empenho e pela confiança que sempre demonstrou em mim, muito antes de iniciar este doutoramento. Espero que, de alguma forma, tenha correspondido às suas expectativas.

Ao Professor Doutor Augusto Moutinho, não só por me ter introduzido à temática da tecnologia de vácuo mas também por todos os seus comentários, ideias e sugestões tão pertinentes.

Também gostaria de expressar os meus agradecimentos à Doutora Carla Brazinha e ao Professor Doutor João Paulo Crespo pela excelente colaboração ao longo destes anos.

Não poderia deixar de manifestar o meu agradecimento por todo o apoio administrativo bem como o carinho e disponibilidade demonstrados pela Paula Correia, Luiza Oliveira e a Ana Cruz, ao longo de toda esta fase.

Agradeço também aos meus colegas de curso e de laboratório que se tornaram grandes amigos, com quem vivi um ambiente de verdadeira aprendizagem colaborativa. Ao Hugo Marques, não me esquecerei do seu apoio na fase inicial do meu percurso, ao David Faria não só pelas excelentes discussões científicas e interajuda mas também pelo seu bom humor, ao Adérito dos Santos pelas inúmeras solicitações de ajuda mas também pela sua boa disposição tão característica, ao Tiago Batista pela sua camaradagem e à Marta Barreto pela sua amizade e simpatia.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, da qual fui bolseira, cabe outro agradecimento especial. De igual modo, agradeço à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, onde sempre pude usufruir de um ambiente estimulante e criativo, fundamental na preparação de um trabalho deste género.

Às minhas queridas amigas Sofia Ferreira, Liandra Benali, Micaela Fonseca, Joana Miguéns, Ana Jacinto Santos, Clesia Dias, por todos os telefonemas, *e-mails* e mensagens com palavras de conforto, motivação, carinho e constantes incentivos, que tanto me apoiaram.

Por último, embora não com menos peso, as pessoas mais importantes na minha vida pessoal. Agradeço ao meu Pai, o primeiro engenheiro que conheci, a inspiração.

À minha Mãe que é a minha maior referência como pessoa, como Mulher.

À minha Irmã por acreditar sempre em mim e por me apoiar incondicionalmente.

Ao meu Irmão pelo seu enorme carinho e por ser o meu maior protector.

Aos meus sobrinhos por me fazerem sorrir.

Finalmente, mas não menos importante, ao meu companheiro, porto-seguro e melhor amigo, Ariel. Expresso o meu reconhecimento pelo incentivo transmitido e por me ter permitido que muito do tempo que lhe era devido fosse utilizado na elaboração deste trabalho. Obrigada pelo amor, carinho e compreensão que sempre me proporcionaste.

Ao meu filho Simão por toda a força que me transmitiu mesmo antes de nascer.

A todos os mencionados e os que ficaram por mencionar, o meu profundo agradecimento.



## Resumo

---

A capacidade de medir microfluxos é principalmente relevante em três campos: detecção de fugas, calibração de fugas de referência e em ensaios de permeação.

Os métodos de detecção de fugas com gás sinalizador são utilizados em diversos ramos tais como o automóvel ou na refrigeração. De forma a reduzir as emissões de gases frigorigéneos, o Regulamento Europeu No 842/2006 identificou a estanquidade como um ponto-chave na redução deste tipo de gases. A verificação de fugas deve ser feita, neste tipo de instalação, periodicamente através da utilização de detectores de fugas. O correcto funcionamento e qualificação destes detectores são verificados através das denominadas “fugas de referência”. De acordo com o Regulamento Europeu No 1516/2007 os detectores de gases frigorigéneos devem ter um limite de detecção de 5g/ano.

Um dos objectivos deste trabalho foi a construção e caracterização de um padrão primário, para calibração de fugas de referência. O instrumento foi construído e pode ser aplicado a fugas de qualquer gás com uma incerteza máxima de 10%.

Neste contexto, e apesar de não se encontrar inicialmente previsto, foram concebidas e caracterizadas fugas de permeação de R134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) com taxas de fuga entre 5 e 25 g/ano. Estas fugas de referência encontram-se prontas para uma potencial comercialização.

A medição de microfluxos é também relevante nos ensaios de permeação essenciais em inúmeras aplicações. Os ensaios de permeação que se fazem actualmente podem ter uma duração de várias horas ou até dias. Consequentemente, a realização destes testes a novos produtos está a tornar-se cada vez mais um desafio. A cortiça tem atraído a atenção visto tratar-se de uma matéria-prima renovável e sustentável. Neste trabalho, foram efectuados ensaios de permeação da cortiça a gases, vapores e líquidos com o objectivo de estabelecer uma relação entre as características estruturais e morfológicas com as suas propriedades de transporte. Verificou-se que o mecanismo de transporte de gases é distinto do mecanismo de transporte de vapores e líquidos.

Termos chave: microfluxos, calibração, fugas de referência, R134a, detecção de fugas, ensaios de permeação, cortiça.



## Abstract

---

The ability to measure microflows is mainly relevant in three different fields: leak detection, calibration of reference leaks and permeation tests.

The tracer gas leak detection methods are widely used in diverse fields such as automotive and refrigeration industries. In order to decrease the emissions of the refrigerant gases, the European Regulation No 842/2006 identifies the leak tightness as the key point to reach it.

The leak tightness of facilities charged with refrigerants must be controlled periodically by refrigerant gas detectors, qualified by refrigerant leaks called reference leaks or “calibrated” leaks. According to the Commission Regulation No 1516/2007, installations with refrigerants must be controlled periodically by refrigerant detectors with detection limits of 5g/year.

The construction and the characterization of a primary standard for the calibration of reference leaks, was one of the aims of this work. The standard was built and it can be used to calibrate leaks of any type of gas, with a maximum uncertainty of 10%.

In this context, although it was not originally planned, R134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane) permeation reference leaks, with leak rates between 4 and 25 g/year, were designed and characterized. These reference leaks are now ready for a potential commercialization.

The accurate measurement of microflows is critical in the permeation tests, essential for many applications. Current permeation tests may take many hours or several days to achieve a result. Consequently, testing such products is becoming more and more challenging. The use of natural cork has increased significantly, encouraged by its reduced ecological footprint and sustainability. Another aim of this work was to establish a relation between the structural / morphological characteristics of the cork material and the resulting transport properties. In order to achieve this goal, cork was characterized in terms of permeability to several gases, vapors and liquids. It was found that the mass transport through cork of gases is different for vapors and liquids.

Keywords: microflows, calibration, reference leaks, R134a, leak detection, permeation tests, cork.



# Índice

---

## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL..... 1**

1.1	Relevância da medição de microfluxos.....	1
1.2	Definição de microfluxos, taxa de fluxo e fluxo volumétrico.....	2
1.3	Medição de microfluxos – aplicações .....	4
1.4	Esta tese .....	8

## **CAPÍTULO 2. MEDIÇÃO DE FLUXOS ..... 9**

2.1	Motivação .....	9
2.2	Métodos.....	10
2.3	Métodos directos de medição de fluxos .....	10
2.3.1	Método do volume constante, pressão variável: $V\Delta p$ .....	12
2.3.2	Método da pressão constante, volume variável: $p\Delta V$ .....	15
2.3.3	Método gravimétrico.....	19
2.4	Métodos indirectos de medição de fluxos .....	23
2.4.1	Medição de fluxos por uso de constrição ou condutância.....	23
2.4.2	Medição de fluxos por variação de concentração .....	23
2.5	Conclusões .....	29

## **CAPÍTULO 3. CALIBRAÇÃO DE MICROFLUXOS: PADRÃO PRIMÁRIO PARA A CALIBRAÇÃO DE FUGAS ..... 31**

3.1	Motivação .....	31
3.2	Introdução .....	32
3.3	Método e sistema de calibração .....	34
3.3.1	Método .....	34
3.3.2	Sistema de calibração.....	35

3.3.3	Descrição e detalhes do sistema de calibração.....	36
3.3.4	Estado de pré-calibração .....	37
3.3.5	Histerese.....	37
3.3.6	Condições de calibração.....	38
3.3.7	Parâmetros de calibração .....	39
3.3.8	Procedimento de calibração .....	41
3.4	Cálculo de incertezas da calibração de uma fuga.....	43
3.4.1	Cálculo da incerteza referente à pressão atmosférica.....	45
3.4.2	Cálculo de incertezas referente à temperatura.....	46
3.4.3	Cálculo de incertezas referente ao volume.....	46
3.4.4	Exemplo prático de um balanço de incertezas da calibração de uma fuga .....	47
3.5	Resultados .....	48
3.5.1	Considerações sobre a montagem do sistema de calibrações .....	48
3.5.2	Estabilidade da temperatura .....	49
3.5.3	Caracterização do sistema de calibração.....	52
3.6	Validação do método .....	56
3.7	Trabalho futuro .....	60
3.8	Conclusões .....	60

## **CAPÍTULO 4. CONCEPÇÃO DE MICROFLUXOS: CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FUGAS DE R134A..... 63**

4.1	Introdução .....	63
4.2	Classificação das fugas de referência.....	64
4.2.1	Fugas de capilar .....	66
4.2.2	Fugas de permeação .....	68
4.3	Projecto de fugas de referência de permeação de R134a.....	71
4.3.1	Determinação do coeficiente de permeabilidade da membrana de permeação.....	73
4.3.2	Caracterização da membrana de permeabilidade .....	77

4.3.3	Determinação da área de permeação.....	85
4.3.4	Sistema de vedação das fugas de R134a.....	87
4.3.5	Enchimento dos frascos com R134a.....	89
4.3.6	Medição e verificação da taxa de fuga.....	90
4.4	Conclusões.....	94
<b>CAPÍTULO 5. MEDIÇÃO DE MICROFLUXOS: PERMEABILIDADE DA CORTIÇA .....</b>		<b>95</b>
5.1	Motivação.....	95
5.2	Introdução.....	96
5.3	A cortiça.....	96
5.3.1	O sobreiro e a formação da cortiça.....	96
5.3.2	Estrutura da cortiça.....	97
5.3.3	Composição da cortiça.....	99
5.3.4	Aplicações da cortiça.....	99
5.4	A interacção da cortiça com gases.....	100
5.4.1	Introdução e objectivos.....	100
5.4.2	Estudos verificados na literatura sobre a interacção da cortiça com gases.....	101
5.4.3	Materiais e procedimentos experimentais.....	102
5.4.4	Procedimento experimental.....	105
5.4.5	Resultados.....	107
5.4.6	Discussão.....	112
5.4.7	Conclusões.....	120
5.5	A interacção da cortiça com vapores e líquidos.....	121
5.5.1	Introdução e objectivos.....	121
5.5.2	Estudos sobre a interacção da cortiça com vapores e líquidos.....	122
5.5.3	Métodos experimentais.....	122
5.5.4	Resultados.....	126
5.5.5	Discussão.....	132

5.5.6	Conclusões .....	135
	Apêndice A .....	137
<b>CAPÍTULO 6.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>143</b>



## Lista de Figuras

Figura 1.1 - Aplicações gerais dos microfluxos.....	5
Figura 2.1 – Métodos primários de medição do fluxo volumétrico. Em cima, método da pressão constante-volume variável; em baixo, método do volume constante-pressão variável.....	11
Figura 2.2 – Sistema de medição da permeabilidade de membranas a gases utilizando o método de medição de fluxos $V\Delta p$ . ....	13
Figura 2.3 - Resultado típico da medição do coeficiente de permeabilidade de uma membrana MVQ ao R134a, obtido pelo método $V\Delta p$ (subida de pressão), a 20°C. ....	14
Figura 2.4 - Resultado típico da medição do coeficiente de permeabilidade de uma amostra de cortiça ao O <sub>2</sub> , obtido pelo método $V\Delta p$ (subida de pressão), a 20°C. ....	14
Figura 2.5 – Esquema de montagem para calibração de fugas de referência de alta pressão, para a pressão atmosférica – sistema capilar [17]..	16
Figura 2.6 – Esquema de calibração de fugas para <i>sniffer</i> , utilizando o método de medição de fluxos $p\Delta V$ , desenvolvido pelo laboratório PTB [20]......	18
Figura 2.7 – Balança analítica calibrada utilizada para medição das taxas de fuga das fugas de R134a construídas.....	20
Figura 2.8 – Pesagem de uma fuga de R134a ao longo de 8 dias consecutivos. A massa inicial do frasco era de 39,3217g e perdia em média 0,0083 g/dia correspondente a uma taxa de fuga de 3,0 g/ano. ....	21
Figura 2.9 Diagrama do padrão primário desenvolvido pelo LNE para calibração de fugas de gases frigorigêneos. [32] .....	24
Figura 2.10 – Esquema de montagem dos ensaios de permeabilidade da cortiça ao hélio. ....	25
Figura 2.11 – Esquema de montagem para calibração de fugas de qualquer gás, a qualquer pressão de vazamento, utilizando o método da variação da concentração aplicado a um espectrómetro de massa do tipo sector magnético. ....	27
Figura 2.12 Espectro de massa (ionização de electrões) do R134a, que mostra os picos 33, 69 e 83 como sendo os mais abundantes. Retirado da base de dados <i>online</i> do NIST [44]. ....	28
Figura 2.13 – Espectros de massa obtidos para uma mistura de R134a em N <sub>2</sub> .....	29
Figura 3.1 - Esquema de montagem do sistema de calibração. ....	36
Figura 3.2 – Painel frontal para controlo da pressão e temperatura. ....	38
Figura 3.3 – Painel frontal com os parâmetros da calibração: nome do ficheiro de dados, os parâmetros da seringa, da calibração e dos controlos dos passos.....	40
Figura 3.4 – Interface de aplicação de controlo do sistema de calibração de fugas; gráficos obtidos durante a calibração da pressão, fluxo molar e temperatura do sistema. ....	42

Figura 3.5(a) – Reflexo na pressão de ensaio devido à pouca lubrificação dos veios mecânicos que controlam o deslocamento da seringa. (b) – Pressão obtida num ensaio de uma calibração de uma fuga após lubrificação. ...	49
Figura 3.6 – Estabilidade da temperatura e respectiva deriva da pressão durante aproximadamente 20 horas. O ensaio foi efectuado colocando a pressão dentro do volume de medição superior à pressão atmosférica no local (1025 mbar). ....	51
Figura 3.7 – Dispersão de leituras da fuga Inficon de R134a. O valor médio obtido foi de 3,49 g/ano .....	53
Figura 3.8 - Dispersão de leituras da fuga Inficon de hélio. O valor médio da taxa de fuga obtido foi de $7,82 \times 10^{-6}$ mbar.ls <sup>-1</sup> .....	53
Figura 3.9 (a) - $q$ instantâneo obtido num ensaio de aproximadamente 10 horas, da fuga Inficon de hélio de valor nominal igual a $7,82 \times 10^{-6}$ mbar.ls <sup>-1</sup> . Os primeiros pontos devem ser excluídos. (b) Estabilidade da temperatura durante o referido ensaio. ....	54
Figura 3.10 – Comparação entre as dispersões obtidas em dias distintos, para as fugas de R134a e hélio. ....	55
Figura 3.11– (a) Comparação dos resultados obtidos, com os métodos gravimétrico e método primário $p\Delta V$ , das calibrações das 12 fugas de R134a para 25°C e (b) para 20°C.....	58
Figura 4.1 Categorias de fugas de referência utilizadas tipicamente [9]. ....	65
Figura 4.2 – Fuga de gás frigorígeno de capilar de taxa de fuga variável.....	67
Figura 4.3 – Fuga de permeação a hélio de membrana de vidro, com reservatório incorporado.....	69
Figura 4.4 – Curva da pressão de vapor do R134a em função da pressão e temperatura [59].....	70
Figura 4.5 – Constituintes das fugas de permeação de R134a.....	72
Figura 4.6 – Esquema de montagem de medição de microfluxos, utilizando o método de subida de pressão, para determinação do coeficiente de permeabilidade ao R134a de membranas. ....	74
Figura 4.7 – Porta-amostras utilizado nos ensaios para determinar o coeficiente de permeabilidade das membranas a R134a. No interior do porta-amostras encontrava-se um circuito de refrigeração de forma a controlar e minimizar as variações da temperatura.....	75
Figura 4.8 – Coeficientes de permeabilidade ao vapor de R134a da membrana de silicone MVQ obtidos a 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.....	80
Figura 4.9 – Comparação entre coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a e N2 a temperaturas entre os 10 e 35°C. ....	81
Figura 4.10 – Comparação entre coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ em contacto com o R134a gás e em líquido, a diversas temperaturas.....	83
Figura 4.11 – Previsão teórica da taxa de fuga de R134a em função do diâmetro e da temperatura.....	86
Figura 4.12 – Esquema de vedação das fugas de R134a.. ....	88
Figura 4.13 – Conjunto de anilhas e membrana de permeação utilizados nas fugas de R134a.. ....	88
Figura 4.14 – Versão final das anilhas utilizadas nas fugas de R134a.....	89

Figura 4.15 – Esquema de montagem para proceder ao enchimento dos frascos com R134a liquefeito.....	90
Figura 4.16 – Taxa de fuga, da fuga “1,5mm#1” com a temperatura em (a) e da fuga “1,8mm” em (b). .....	91
Figura 4.17 – Taxas de fuga das fugas de R134a em função do diâmetro que define a área de permeação.....	93
Figura 5.1 – Orientação das direcções e secções principais da cortiça [78]. .....	97
Figura 5.2 – A estrutura celular da cortiça.....	98
Figura 5.3 – Discos de cortiça semelhantes aos utilizados nos ensaios, retirados das pranchas de reprodução amadia.....	103
Figura 5.4 – Imagens SEM que ilustram o aspecto geral da amostra submetida a ensaios de permeação observada no microscópio electrónico de varrimento na superfície de entrada de gases (a), numa secção diametral (b) e numa vista geral tridimensional (c). .....	104
Figura 5.5 – A amostra de cortiça era comprimida entre duas superfícies de aço planas. A área de permeação era de 3,5 mm de diâmetro. ....	105
Figura 5.6 – Esquema de montagem dos ensaios de permeabilidade da cortiça a gases utilizando o método da subida de pressão. ....	107
Figura 5.7 – (a) Três ensaios de permeação ao hélio adquiridos no detector de fugas; (b) o mesmo que em (a) convertido para o equivalente num ensaio de subida de pressão considerando o volume do permeado igual a 1 L. ....	108
Figura 5.8 – Permeabilidade média e desvio padrão das amostras testadas retiradas de diferentes pranchas. A variabilidade é tão grande que o desvio padrão obtido é igual ou superior ao valor médio, em cinco das seis classes testadas. ....	109
Figura 5.9 – Distribuição de probabilidade para as amostras de cortiça, cozidas e não cozidas. As amostras cozidas apresentam permeabilidades mais baixas. Deve observar-se o valor médio e o percentil 95%. A distribuição referente às amostras cozidas é semelhante a uma distribuição $\gamma$ . ....	111
Figura 5.10 – Histograma de frequências de permeabilidade.....	111
Figura 5.11 – Comparação da permeabilidade ao oxigénio equivalente com os resultados publicados por outros autores. ....	114
Figura 5.12 – Permeabilidade em função da densidade para os resultados agrupados por classe de prancha como ilustrado na Figura 5.8. ....	115
Figura 5.13 – Taxa de permeação (fluxo) descrito pela equação 5.3. O fluxo gasoso é maioritariamente molecular via pequenos canais existentes na amostra de cortiça (plasmodesmata).....	117
Figura 5.14 – A cortiça pode ser descrita como sendo o conjunto de muitos volumes pequenos (células) despostos em série e em paralelo, com a existência de pequenos canais entre eles, os plasmodesmata. ....	118
Figura 5.15 – Imagens TEM da parede celular da cortiça. Os plasmodesmata estão evidenciados pelas setas em ambas as imagens. ....	118
Figura 5.16 – A taxa de fluxo numa amostra de cortiça pode ser modelada em função do diâmetro aberto dos canais e do número desses canais entre cada duas células. ....	119

Figura 5.17- (a) Ilustra os valores dos coeficientes de permeabilidade obtidos para a amostra A ao longo do tempo. A amostra A foi testada para diversos gases, vapor de água e de etanol e etanol líquido. (b) – representa os resultados obtidos para a amostra B. Esta amostra foi testada a hélio, vapores de água e etanol e água líquida..	126
Figura 5.18 – Subida de pressão para os vapores de água e de etanol. Na amostra A também se encontra a subida de pressão obtida para o CO <sub>2</sub> . Os vapores apresentam um <i>time-lag</i> evidente ao contrário do CO <sub>2</sub> . A pressão foi normalizada à pressão de alimentação.....	128
Figura 5.19 – Subida de pressão induzida pela água (vapor e líquido) e etanol líquido. No caso dos líquidos, a pressão é normalizada à pressão de vapor do respectivo permeado para permitir uma comparação.....	129
Figura 5.20 – Dessorção da água e do etanol a partir da cortiça cozida..	131
Figura 5.21 – A permeação pela cortiça segue o modelo do fluxo molecular num meio poroso. Para os vapores (água e etanol) este modelo não é o adequado.....	133
Figura 5.22 – Modelo de transporte proposto para os vapores na cortiça. De uma forma distinta dos gases, os vapores permeiam não só pelo plasmodesmata mas também através da parede celular densa.....	134

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Unidades utilizadas na medição de microfluxos e a sua relação [1].	4
Tabela 3.1 – Origem metrológica das incertezas do tipo A.	44
Tabela 3.2 – Origem metrológica das incertezas do tipo B. A descrição “desprezável” na última coluna significa que a incerteza referente a esta grandeza é desprezável quando é comparada com a sua contribuição na incerteza total.	44
Tabela 3.3 – Incerteza da pressão atmosférica média obtida na calibração de uma fuga de hélio, com taxa de fuga de $7,82 \times 10^{-6}$ mbar.l/s.	45
Tabela 3.4 – Componentes da incerteza de $T$ , temperatura média, obtida na calibração de uma fuga de hélio com taxa de fuga de $7,82 \times 10^{-6}$ mbar.l/s.	46
Tabela 3.5 – Exemplo do balanço de incertezas da calibração de uma fuga de R134a com um valor de $1,683 \times 10^{-9}$ mol/s.	47
Tabela 3.6 – Deriva da temperatura ao longo de 20 horas.	50
Tabela 3.7 – Balanço de incertezas da calibração de uma fuga de hélio de valor nominal de $7,62 \times 10^{-6}$ mbar.L/s (equivalente a $2,8 \times 10^{-10}$ mol/s).	56
Tabela 3.8– Erro normalizado, das 12 fugas de R134a a 20°C e 25°C, considerando a incerteza do método gravimétrico igual a 15% e a incerteza do método $p\Delta V$ igual a 3%.	59
Tabela 3.9 – Dados e resultados do cálculo do erro normalizado para as fugas de R134a e de hélio.	60
Tabela 4.1 HFCs disponíveis na indústria utilizados na substituição dos CFCs e HCFCs [54].	64
Tabela 4.2 – Vantagens e desvantagens das fugas de capilar.	66
Tabela 4.3 - Vantagens e desvantagens das fugas de permeação	68
Tabela 4.4 – Resultados preliminares, dos coeficientes de permeabilidade ao R134a para diversas membranas testadas a uma temperatura média de 23°C.	76
Tabela 4.5 – Coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a a distintas pressões de alimentação.	78
Tabela 4.6 – Coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a e $N_2$ para temperaturas entre os 10 e 35°C.	82
Tabela 4.7 – Coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a líquido e gasoso a diversas temperaturas.	84
Tabela 4.8 – Previsão da taxa de fuga de R134a para 15, 20, 25, 30 e 35 °C obtidos para uma área circular de permeação cujo diâmetro é de 2 mm, considerando os coeficientes de permeabilidade verificados para o R134a líquido e vapor.	84

Tabela 4.9 – Previsão da taxa de fuga de R134a a 20°C considerando a área de permeação do tipo de uma circunferência plana.....	86
Tabela 4.10 – Taxa de fuga obtida experimentalmente e teoricamente, para 25 °C, para as 13 fugas de R134a construídas.....	92
Tabela 5.1 – Descrição das amostras utilizadas nos ensaios de permeabilidade. ....	102
Tabela 5.2 – Resumo dos resultados obtidos das amostras testadas. ....	110
Tabela 5.3 – Taxa de permeação adquirida a partir de uma amostra de cortiça para os diversos gases ensaiados. ....	112
Tabela 5.4 – Pressão de vapor inicial e máxima variação registada para as amostras A e B.....	124
Tabela 5.5 – Coeficientes de permeabilidade obtidos, para os diversos componentes ensaiados para ambas as amostras A e B.....	127
Tabela 5.6 – Coeficientes de difusão (m <sup>2</sup> /s) da cortiça obtidos em comparação com os encontrados na literatura ....	130
Tabela 5.7 – Coeficientes de sorção do vapor de água e do vapor de etanol na cortiça cozida, a 23 ± 2 °C .....	131

## Lista de símbolos e abreviaturas

Símbolos	Unidades	Definição
$A$	$m^2$	Área
$a$	-----	Constante referente à equação 5.3
$C$	$m^3/s$	Condutância
$c$	$mol/mol$	Concentração
$C_{eq}$	$m^3/s$	Condutância equivalente
$c_{i,cork}$		Concentração do vapor i (água ou etanol) na cortiça
$c_{i,HS}$		Concentração do vapor no <i>headspace</i> (durante a fase de sorção)
$D$	$m^2/s$	Coefficiente de difusão
$d$	$m$	Espessura
$D_\emptyset$	$m$	Diâmetro
$En$	-----	Erro normalizado
$k$	-----	Factor de expansão
$k_B$	$J/K$	Constante de <i>Boltzmann</i>
$k_c$	$cm^3/cm$	Constante do capilar
$l$	$cm$	Distância percorrida
$M$	$g/mol$	Massa molar
$M_{ar}$	$g/mol$	Massa molar do ar
$m_{ar}$	$mg$	Massa de ar deslocada
$m_C$	$A$	Declive do sinal medido pelo espectrómetro correspondente à fuga conhecida
$m_c$	$mg$	Massa corrigida
$m_D$	$A$	Declive do sinal medido pelo espectrómetro correspondente à fuga desconhecida
$m_d$	$mg$	Massa inicial cortiça seca
$m_l$	$mg$	Massa lida na balança
$m_s$	$mg$	Massa de água ou etanol absorvida pela cortiça
$m_w$	$mg$	Massa de cortiça molhada
$n$	$mol$	Número de mol
$n_{i,s}$	$mol$	Quantidade de vapor i absorvido
$p$	$Pa$	Pressão
$p_{atm}$	$Pa$	Pressão atmosférica
$p_c$	$Pa$	Pressão de calibração
$Pe$	$mol/(Pa \cdot m \cdot s)$	Permeabilidade
$p_{vi}$	$Pa$	Pressão de vapor

$q_c$	$mol/s$	Taxa de fuga conhecida
$q_d$	$mol/s$	Taxa de fuga desconhecida
$q_N$	$1/s$	Taxa de fluxo de partículas
$q_n$	$mol/s$	Taxa de fluxo molar
$q_m$	$kg/s$	Taxa de fluxo mássico
$q_{pV}$	$Pa \cdot m^3/s$	Fluxo pV, débito pV, fluxo volumétrico
$q_V$	$m^3/s$	Taxa de fluxo volumétrico
$R$	$\frac{Pa \cdot m^3}{mol \cdot K}$	Constante dos gases ideais
$R_{esp.}$	$\frac{m^3 \cdot Pa}{Kg \cdot K}$	Constante específica do gás
$S_i$		Coefficiente de sorção para cada vapor i
$T$	$K$	Temperatura
$t$	$s$	Tempo
$\bar{T}$	$K$	Temperatura absoluta média
$t_{médio}$	$s$	Tempo médio
$U$	$mol/s$	Incerteza expandida
$U_c$	$mol/s$	Incerteza combinada
$u_{calB}$	$Pa$	Incerteza associada à calibração do barómetro
$u_{calT}$	$K$	Incerteza referente à calibração do medidor de temperatura
$u_{DB}$	$Pa$	Incerteza associada à dispersão de leituras ou repetibilidade da pressão
$u_{DT}$	$K$	Incerteza associada à dispersão de leituras ou repetibilidade da temperatura
$U_{pc}$	$mol/s$	Incerteza da pressão de calibração
$u_{RB}$	$Pa$	Incerteza associada à resolução do barómetro
$U_{rep}$	$mol/s$	Incerteza referente à repetibilidade do método
$u_{RT}$	$K$	Resolução do medidor de temperatura
$U_{\bar{T}}$	$mol/s$	Incerteza da temperatura média
$u_{unifT}$	$K$	Incerteza associada à uniformização da temperatura
$U_{\Delta t}$	$mol/s$	Incerteza do tempo decorrido
$U_{\Delta V}$	$mol/s$	Incerteza da variação de volume
$V$	$m^3$	Volume
$V_{ref}$	$Pa$	Volume de referência
$V_w$	$Pa$	Volume de trabalho
$\theta$	$s$	Parâmetro do time-lag
$\rho$	$kg/m^3$	Densidade
$\rho_{ar}$	$kg/m^3$	Densidade do ar



Abreviaturas	Descrição
CFC's	Clorofluorocarboneto
GUM	<i>Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement</i>
INRIM	Laboratório nacional de metrologia italiano (L'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica)
LNE	Laboratório nacional de metrologia francês (Laboratoire National de Métrologie et d'Essais)
MVQ	Silicone (Vinil-metil-polisiloxano)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PEO	Membrana polimérica <i>poly(ethylene oxide)</i>
PDMS	Membrana polimérica de silicone, <i>polidimethylsiloxano</i>
PTB	Laboratório nacional de metrologia alemão (Physikalisch-Technische Bundesanstalt)
R-134a	Gás frigorigénio, 1,1,1,2-Tetrafluoroetano
SF <sub>6</sub>	Hexafluoreto de enxofre
VIM	Vocabulário internacional de metrologia



---

## **CAPÍTULO 1. Introdução geral**

---

### **1.1 Relevância da medição de microfluxos**

O transporte de quantidades diminutas de gases através de envoltórios sólidos pode ser um processo intencional ou um fenómeno indesejado que deve ser controlado, dependendo do tipo de aplicação. O estudo da permeação de gases através de materiais é um exemplo onde este transporte, se pretende maximizar, como nas membranas utilizadas em processos de separação ou, no caso de materiais vedantes, onde se pretende minimizar.

Durante muito tempo o conceito de estanquidade absoluta era comum e o confinamento de fluidos era tido como garantido. Mas os avanços nos equipamentos analíticos nas últimas décadas têm estendido a capacidade de detectar matéria até níveis anteriormente difíceis de imaginar. Por este motivo, passaram-se a estabelecer critérios quantitativos de estanquidade que permitem estabelecer estratégias para o controlo da qualidade dos produtos e dos processos associados.

Portanto, o desenvolvimento de técnicas extremamente sensíveis de detecção de fugas obrigou a uma redefinição do conceito de estanquidade. De facto, todos os materiais são até certo ponto permeáveis e nenhuma técnica de soldadura e de vedação é garantidamente estanque. Por este motivo, a estanquidade deve ser descrita mais adequadamente através de uma taxa de fuga que descreva a perda admissível. Esta perda deve ser tão reduzida quanto o necessário para a respectiva aplicação. Por

exemplo, para um *pacemaker*, a estanquidade do dispositivo deve ser descrita pela máxima entrada admissível de fluido que se pode tolerar ao longo de um determinado tempo (por exemplo 1  $\mu\text{L}/\text{ano}$ ). Taxas de fuga inferiores ao valor tolerado satisfazem a especificação de estanquidade. Desta forma, os critérios de aceitação de qualquer tipo de volume estanque devem incluir um valor que descreva quantitativamente esta característica de modo a que esses volumes possam ser sujeitos a ensaios quantitativos de aceitação ou rejeição.

É sobre as medidas do transporte destas diminutas quantidades de gás que esta tese se debruça. O termo “microfluxos” aplica-se a estes débitos gasosos (às vezes referidos apenas como fluxos) num intervalo de valores tipicamente abaixo do que é possível medir por métodos directos. Este trabalho tentará descrever o desafio de realizar estas medidas bem como procedimentos para assegurar a rastreabilidade das medidas a unidades do SI.

## 1.2 Definição de microfluxos, taxa de fluxo e fluxo volumétrico

As medidas de microfluxos gasosos podem ser expressas numa variedade considerável de unidades, sendo que todas expressam a passagem de uma determinada quantidade de matéria por unidade de tempo. Essa quantidade de matéria pode ser medida em volume, massa, quantidade química, ou mesmo quantidade de partículas.

Os microfluxos ou a taxa de fluxo,  $q$ , podem ser obtidos por:

- Unidades de volume por unidade de tempo, *taxa de fluxo volumétrico*, ( $q_V = \frac{\Delta V}{\Delta t} \text{ em } \text{m}^3/\text{s}$ ),
- Massa por unidade de tempo, *taxa de fluxo mássico*, ( $q_m = \frac{\Delta m}{\Delta t} \text{ em } \text{kg}/\text{s}$ ),
- Número de moles por unidade de tempo, *taxa de fluxo molar*, ( $q_n = \frac{\Delta n}{\Delta t} \text{ em } \text{mol}/\text{s}$ )
- Ou número de partículas por unidade de tempo, *taxa de fluxo de partículas*, ( $q_N = \frac{\Delta N}{\Delta t} \text{ em } 1/\text{s}$ ) [1].

Os valores típicos são por exemplo,  $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$  ou 1 g/ano.

Nesta tese, os termos taxa de fluxo, fluxo ou taxa de fuga são utilizados indistintamente para designar a taxa de fluxo.

As unidades de volume, embora possam ser convenientes pela intuitiva percepção da sua dimensão, podem ser enganosas porque a quantidade de matéria num determinado volume depende da sua pressão e temperatura. Por este motivo usam-se muitas vezes unidades de grandezas combinadas

como por exemplo pressão  $\times$  volume. Se a temperatura for constante, estas unidades expressam bem a quantidade de matéria e são facilmente correlacionadas com as condições em que estão a ser medidas.

Por este motivo, o conceito “fluxo pV”, “débito pV” [2], *throughput* ou “fluxo volumétrico” é utilizado frequentemente:

$$\text{fluxo pV: } q_{pV} = \frac{p\Delta V}{\Delta t} \text{ em Pa.m}^3/\text{s} \quad \text{equação 1.1}$$

Partindo desta grandeza, e considerando a equação dos gases ideais, os diferentes tipos de fluxo podem ser convertidos em:

$$q_V = \frac{q_{pV}}{p} \quad \text{equação 1.2}$$

$$q_m = M \cdot q_{pV} \quad \text{equação 1.3}$$

$$q_n = \frac{q_{pV}}{RT} \quad \text{equação 1.4}$$

$$q_N = \frac{q_{pV}}{k_B T} \quad \text{equação 1.5}$$

Onde  $p$  é a pressão,  $M$  é a massa molar do gás e  $k_B$  é a constante de *Boltzmann*.

Os medidores de fluxos muitas vezes apresentam as unidades em “sccm” (centímetros cúbicos em condições normais de pressão e temperatura (ou PTN) por minuto). 1 sccm expressa 1 cm<sup>3</sup>/min de fluxo de gás, nas condições PTN ( $p = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T = 0^\circ\text{C}$ ). A conversão desta quantidade para *fluxo pV* a 20°C é obtida por:

$$1 \text{ sccm} \Leftrightarrow \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ cm}^3_{273\text{K}}}{\text{min}} \cdot \frac{293.15\text{K}}{273.15\text{K}} = 1.812 \times 10^{-3} \text{ Pa.m}^3/\text{s, a } 20^\circ\text{C}, \quad \text{equação 1.6}$$

Na Tabela 1.1 encontra-se a conversão entre as principais unidades de fluxos utilizadas na medição de microfluxos. Nesta tese as unidades mais utilizadas serão g/ano, mol/s, mbar.L/s e Pa.m<sup>3</sup>/s.

Tabela 1.1 – Unidades utilizadas na medição de microfluxos e a sua relação [1].

Unidades		Conversão	Definição
Pa m <sup>3</sup> /s	= 1	Pa m <sup>3</sup> /s	Fluxo <i>pV</i> de 1 Pa m <sup>3</sup> /s
mbar L/s	= 0.1	Pa m <sup>3</sup> /s	Fluxo <i>pV</i> de 1 mbar L/s
Torr L/s	= 0.133322	Pa m <sup>3</sup> /s	Fluxo <i>pV</i> de 1 Torr L/s
atm cm <sup>3</sup> /s	= 0.101325	Pa m <sup>3</sup> /s	Fluxo <i>pV</i> de 1 atm cm <sup>3</sup> /s
lusec	= 0.000133322	Pa m <sup>3</sup> /s	Fluxo <i>pV</i> de 1 L milliTorr/s
sccm	⇔ 0.0018124	Pa m <sup>3</sup> /s a 20°C	Fluxo volumétrico cm <sup>3</sup> /min em condições PTN
slm	⇔ 1.8124	Pa m <sup>3</sup> /s a 20°C	Fluxo volumétrico L/min em condições PTN =10 <sup>3</sup> sccm
mol/s	2437.4	Pa m <sup>3</sup> /s a 20°C	Fluxo molar de 1 mol/s

Não existe um limite máximo específico do dimensionamento dos microfluxos e por vezes, os fluxos superiores a  $1 \times 10^{-3}$  Pa.m<sup>3</sup>/s ( $1 \times 10^{-2}$  mbar.L/s) ainda são considerados microfluxos na literatura dos microfluidos [3]. Contudo, esta tese vai focalizar-se no estudo de fluxos abaixo de  $1 \times 10^{-4}$  Pa.m<sup>3</sup>/s, valor que coincide com o intervalo de medições típico de instrumentos comerciais.

### 1.3 Medição de microfluxos – aplicações

De uma forma geral, os microfluxos interligam-se em quatro campos principais como ilustra a Figura 1.1:

- Ensaios de permeação;
- Detecção de fugas;
- Calibração de fugas de referência;
- Geração de microfluxos (construção de fugas de referência).

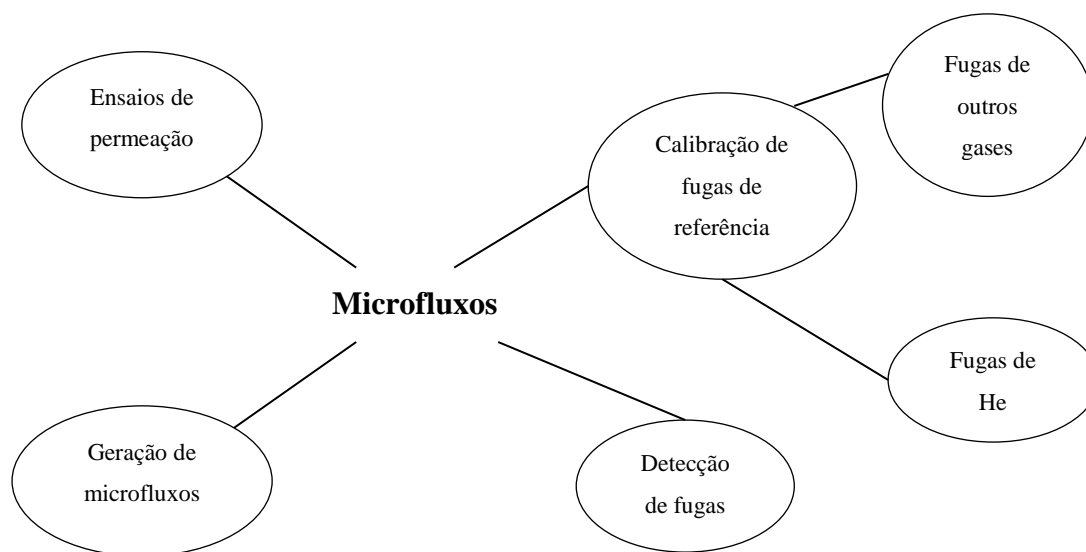


Figura 1.1 - Aplicações gerais dos microfluxos.

### Ensaios de permeação

Os microfluxos podem resultar do transporte difusivo de gases através de barreiras tais como membranas selectivas e materiais de embalagem. Quando se pretende confinar materiais nucleares e químicos a avaliação da permeabilidade das envolventes e dos materiais de vedação usados também se reveste de grande relevância.

A caracterização de materiais utilizados na separação gasosa, em embalagens na indústria alimentar, etc., que envolvem a determinação dos coeficientes de permeabilidade, de difusão e de solubilidade dos diferentes gases nesses materiais, dependem da garantia da qualidade na medição dos microfluxos.

É neste contexto que, nesta tese, se procedeu a um estudo extenso sobre a permeabilidade da cortiça. A cortiça é um material celular que possui uma relevância económica elevada, devido a ser uma matéria natural, flexível e segura quando em contacto com os alimentos. É extensamente usada como material de vedação principalmente no engarrafamento do vinho. As suas propriedades de ‘impermeabilidade’, não toxicidade e baixa densidade são reconhecidas há muitos séculos. Não obstante, nenhum estudo foi realizado antes para descrever a distribuição de permeabilidades deste material bem como os mecanismos de transporte.

## Detecção de fugas

Os ensaios de estanquidade com detecção de gás sinalizador por espectrometria de massa são os mais sensíveis para detectar fugas. Quando comparados com o conhecido teste da bolha, podem facilmente atingir um limite de detecção 100 milhões de vezes inferior! Isto quer dizer que fugas que levariam dezenas de anos a produzir uma bolha de ar poderão ser rapidamente detectadas por este método.

Nestes ensaios, utiliza-se um gás (tipicamente hélio) para testar a envolvente desejada. Por exemplo, a caixa de um transformador pode ser ligeiramente pressurizada com hélio, fazendo-se passar em seguida uma *sniffer* (cheirador) ligado a um espectrómetro de massa sintonizado na massa do hélio. Se o hélio passar do volume interior para o espaço exterior é detectado pela *sniffer* e a posição exacta da fuga é localizada.

Outro exemplo pode ser um ensaio de estanquidade de um disjuntor que se pretenda estanque ao SF<sub>6</sub>. Se este for enchido com hélio, a estanquidade pode ser imediatamente testada. O espaço exterior é evacuado e ligado ao detector de fugas. O fluxo de hélio é medido e pode ser usado para validar o processo de selagem se cumprir o critério de aceitação (que estabelecerá a fuga máxima admissível). Se o sistema for estanque ao hélio, ainda mais o será ao SF<sub>6</sub>, visto que o hélio é mais difícil de confinar. Se necessário, o fluxo de hélio pode ser corrigido para um fluxo equivalente de SF<sub>6</sub>. A detecção directa de SF<sub>6</sub> também é possível embora seja menos sensível e mais difícil de rastrear.

As preocupações ambientais estão na origem dos requisitos cada vez mais apertados no que respeita à utilização e confinamento de gases fluorados (gases-F), devido à sua conhecida contribuição para o efeito estufa. No contexto dessas preocupações, os recentes regulamentos da Comunidade Europeia 842/2006 e 1516/2007 estabeleceram a obrigação de inspecções periódicas para todos os equipamentos que possuam mais de 3 kg de gases-F [4], [5]. Essas inspecções devem garantir que nenhuma fuga seja detectada por um detector de fugas com uma sensibilidade de 5g/ano. Esta fuga corresponde a um fluxo volumétrico de  $6 \times 10^{-8}$  Pa.m<sup>3</sup>/s para o comum R-134a, ou à formação de uma bolha de gás em aproximadamente 30 minutos. Em virtude de se tratar de um requisito bastante rigoroso, a aplicação destes regulamentos requer que os detectores de fugas utilizados passem em rigorosos testes de sensibilidade todos os anos.

Em Portugal, foi publicado o Decreto-Lei n.º 56/2011, que atesta a execução, na ordem jurídica nacional, do Regulamento (CE) n.º 842/2006, bem como dos respectivos regulamentos de desenvolvimento. O regime legal destina-se a todas as pessoas, singulares ou colectivas, que utilizem, recuperem, produzam, regenerem, destruam, reciclem, importem, exportem, coloquem no mercado ou explorem equipamentos ou sistemas que contenham gases fluorados com efeito de estufa constantes do regulamento n.º 842/2006, e também as preparações que os contenham na sua composição [6].



Dentro da indústria portuguesa, a EFACEC já se encontra consciente do impacto no que diz respeito ao recurso da utilização de gases fluorados como o SF<sub>6</sub>, desde 2007. Consciente do impacto que a eventual má utilização destes gases podem ter para a contribuição do efeito de estufa, a EFACEC, promove a formação das pessoas que manuseiam este tipo de gases. Além disso, tem um acordo com outras empresas do ramo eléctrico, que estabelece um compromisso de utilização responsável do SF<sub>6</sub> nos produtos destinados às redes eléctricas [7].

### **Geração e calibração de microfluxos**

A garantia de qualidade de todos os métodos de detecção de fugas e de todos os requisitos que determinam o confinamento de fluidos dependem da qualidade com que se consegue calibrar as medidas, isto é, do modo como se consegue estabelecer uma relação quantitativa entre essas medidas e as unidades do SI.

O modo mais comum de realizar esse controlo é por comparação com fugas de referência. Estes dispositivos funcionam como geradores de fluxo constante que debitam uma quantidade de gás que é previsível e conhecida ao longo de muito tempo, tipicamente vários anos. Uma vez que estas fugas de referência estejam calibradas, podem ser usadas para calibrar equipamentos ou mesmo para calibrar outras fugas de referência. Nesta tese, descreve-se o projecto e a construção de fugas de referência de gases frigorigéneos (R134a) que podem ser utilizadas para ensaiar e calibrar detectores de fugas deste tipo.

A cadeia de calibração destas fugas tem de passar obrigatoriamente por um processo de calibração primário, isto é, um processo em que a sua medida é obtida a partir de outras grandezas (mais facilmente) rastreáveis. Como determinam as boas práticas de metrologia, as condições de calibração deverão ser semelhantes às condições em que o objecto em calibração deverá ser usado. Assim, é importante que as fugas de referência sejam calibradas com a mesma pressão de entrega (pressão exterior) em que serão usadas. Embora algumas fugas de referência sejam usadas para ensaios em vácuo e a sua calibração por métodos primários esteja bem estabelecida em laboratórios internacionais, o mesmo não acontece com as fugas com entrega de gás para a pressão atmosférica, como é o caso das fugas usadas em ensaios de circuitos frigoríficos.

Por este motivo, mostrou-se relevante a construção de um padrão primário capaz de efectuar as calibrações das fugas de referência desenvolvidas, em condições ajustáveis de pressão e de temperatura.

## **1.4 Esta tese**

O trabalho que se descreve nesta tese divide-se em cinco capítulos.

Depois desta introdução geral, no segundo capítulo, descreve-se o estado da arte da medição de microfluxos e as suas aplicações principais. Discute-se com mais pormenor as diferentes metodologias de medição de microfluxos, bem como os intervalos de medida e algumas referências às incertezas associadas a cada método.

O capítulo seguinte descreve o projecto de um padrão primário capaz de medir microfluxos com débito para a pressão atmosférica concebido no contexto desta tese. Descrevem-se o método e o sistema de calibração onde se incluem detalhes sobre o equipamento utilizado, os parâmetros de calibração assim como um procedimento e resultados típicos de uma calibração. Depois, apresenta-se o balanço de incertezas. Finalmente são discutidos os resultados referentes à caracterização do sistema e também à validação do método.

O quarto capítulo descreve o projecto e a caracterização de fugas de referência de permeação de gás frigorigéneo R134a para possível utilização como padrões de qualificação de detectores de fugas. Inicialmente será apresentada uma revisão da literatura sobre fugas de referência e suas características. Depois, descreve-se o projecto e construção das referidas fugas. Por fim apresentam-se os resultados referentes a diversas fugas que foram produzidas.

Finalmente, no capítulo cinco, apresenta-se um estudo sobre a permeação da cortiça a gases e vapores. Este capítulo divide-se em duas secções principais: a permeação da cortiça a gases e a permeação da cortiça a vapores e seus líquidos. Com este estudo, pretendeu-se compreender os mecanismos de transporte da cortiça. Os resultados sobre a permeação aos vapores e líquidos é de grande relevância para a aplicação da cortiça no engarrafamento do vinho, contribuindo em particular para se compreender a implicação da posição do armazenamento das garrafas.

Nesta tese, tentaram-se aplicar-se os termos e definições relevantes do VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia [8].

## **CAPÍTULO 2. Medição de fluxos**

### **2.1 Motivação**

A capacidade de medir microfluxos é relevante em três campos principais: detecção de fugas, geralmente utilizados nos ensaios não-destrutivos, em ensaios de permeação e em calibração de fugas de referência [9], [10].

A medição de microfluxos também é crítica nos testes de permeação essenciais em aplicações como embalagem de alimentos, separação química, medicina, balões de alta atmosfera e microelectrónica [11], [12]. A permeabilidade dos filmes poliméricos a gases é de particular preocupação na embalagem de alimentos (na permeabilidade ao oxigénio e a aromas, por exemplo) e na agricultura no caso do confinamento de pesticidas. Os testes de permeação que se fazem actualmente podem ter uma duração de várias horas ou até dias. Consequentemente, a realização destes testes a novos produtos está a tornar-se cada vez mais um desafio [13].

Neste capítulo descreve-se o estado da arte das técnicas de medição e rastreabilidade de microfluxos. Algumas técnicas são utilizadas nos três campos, contudo, outras são dedicadas a aplicações específicas. Em alguns ensaios quantitativos, a qualidade das medições é dependente da qualidade da calibração da fuga de referência. Algumas das técnicas que serão descritas nas próximas secções foram implementadas neste trabalho e como tal serão explicadas com maior detalhe.

## 2.2 Métodos

A medição de microfluxos pode ser obtida através de duas categorias distintas:

- Métodos directos (fundamentais ou primários), onde a alteração da pressão ou do volume é medido directamente em função do tempo; estes métodos são directamente rastreáveis a unidades SI.
- Métodos indirectos, onde uma determinada propriedade física é seguida no tempo, por exemplo, a variação da concentração num volume fechado. Estas técnicas são calibradas pela utilização de produtos de referência, tais como fugas calibradas ou de filmes de permeabilidade conhecida.

Os vários métodos disponíveis devem ser aplicados consoante a situação, sendo que em qualquer dos casos, possuem vantagens e limitações distintas. Este factor deve ser considerado na escolha da metodologia de medição de fluxos.

## 2.3 Métodos directos de medição de fluxos

O fluxo volumétrico é definido como sendo o valor  $pV$  de um gás que passa por um determinado canal, por intervalo de tempo:

$$q_{pV} = \frac{d(pV)}{dt} \quad \text{equação 2.1}$$

Para se obter uma medição do fluxo volumétrico, a equação 2.1 pode ser reescrita por:

$$q_{pV} = p \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt} \quad \text{equação 2.2}$$

Nos métodos primários utilizados para medição do fluxo volumétrico, o gás flui para dentro de um volume ou para fora deste. De acordo com a equação 2.2, distinguem-se dois métodos básicos, como ilustra a Figura 2.1:

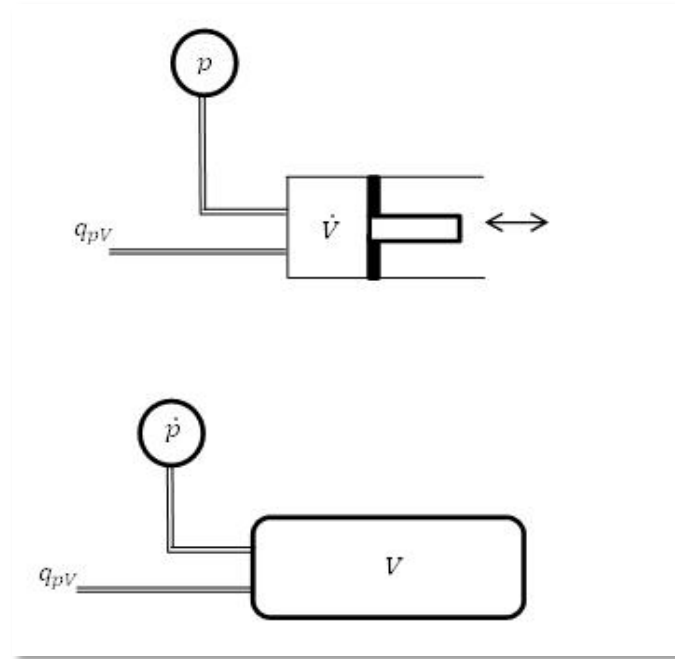


Figura 2.1 – Métodos primários de medição do fluxo volumétrico. Em cima, método da pressão constante-volume variável; em baixo, método do volume constante-pressão variável.

- Método da pressão constante, onde o volume  $V$  é alterado de forma que a pressão  $p$  se mantém constante. O volume pode variar através de um percutor móvel (pistão, seringa, etc.), por um tubo flexível ou por um fluido indicador. Neste método o fluxo é obtido pelo primeiro termo da equação 2.2:

$$q_{pV} = p \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad \text{equação 2.3}$$

- Método do volume constante, que monitoriza a variação da pressão,  $p$ , devido ao fluxo do gás, num recipiente de volume fixo  $V$ . Neste método o fluxo é obtido através do segundo termo da equação 2.2:

$$q_{pV} = V \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad \text{equação 2.4}$$

Existe um terceiro método primário para medição de fluxos, o método gravimétrico. Este método é tipicamente utilizado na calibração de fugas de referência. A fuga é pesada antes e depois de um determinado período, já que uma fuga implica uma variação de massa.

De seguida serão descritos em maior detalhe todos os métodos e algumas derivações, onde se incluem vantagens e limitações inerentes a cada método, dando-se mais ênfase às metodologias que serão utilizadas neste trabalho.

### 2.3.1 Método do volume constante, pressão variável: $V\Delta p$

De uma forma geral, neste método o gás flui para dentro ou fora de um recipiente com volume constante, fazendo alterar a pressão dentro do referido recipiente. A calibração destes fluxos é obtida através da calibração do volume, pressão e tempo. Dependendo do intervalo de fluxos, podem ser utilizados pequenos volumes ( $\sim \mu\text{L}$ ) ou volumes de grandes dimensões ( $> 1\text{L}$ ). A pressão e o volume devem ser medidos de forma exacta e a temperatura deve permanecer constante.

#### Determinação da permeabilidade de membranas pelo método $V\Delta p$

O método de medição de fluxos  $V\Delta p$  é muito conveniente para determinação da permeabilidade de membranas [14]. Como se encontra ilustrado na Figura 2.2, um sistema de  $V\Delta p$ , mede o fluxo de gás permeado, através da monitorização da subida de pressão do gás permeado recolhido no volume fechado  $V$ , utilizando-se um manómetro de alta exactidão.

O sistema começa inicialmente por ser evacuado, em ambas as zonas superior e inferior. De seguida, a válvula que liga a célula de permeação ao bombeamento é fechada e verifica-se a existência de uma pequena subida de pressão no volume permeado (devido à degaseificação). De seguida, o gás de teste é introduzido na zona superior e a pressão no volume permeado é registada em função do tempo.

O fluxo volumétrico,  $q_{pV}$  é obtido pela equação 2.4, onde  $p$  é a pressão,  $V$  é o volume do compartimento do gás permeado e  $t$  é o tempo. Desta forma, o volume de permeado tem de ser conhecido. Este volume pode ser medido através da adição ao sistema de um outro volume conhecido,  $\Delta V$ , através de uma válvula, produzindo-se uma expansão (ou compressão) adiabática e registando-se a pressão. Para se obterem resultados mais exactos, o  $V$  deve ser medido diversas vezes, por expansão e compressão, e deve utilizar-se um valor médio. Aplicando a lei de *Boyle-Mariotte* calcula-se o volume através da seguinte expressão:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot (V + \Delta V) \Leftrightarrow V = \frac{p_2 \cdot \Delta V}{p_1 - p_2} \quad \text{equação 2.5}$$

Onde  $p_1$  e  $p_2$  são as pressões medidas, antes e depois da expansão.

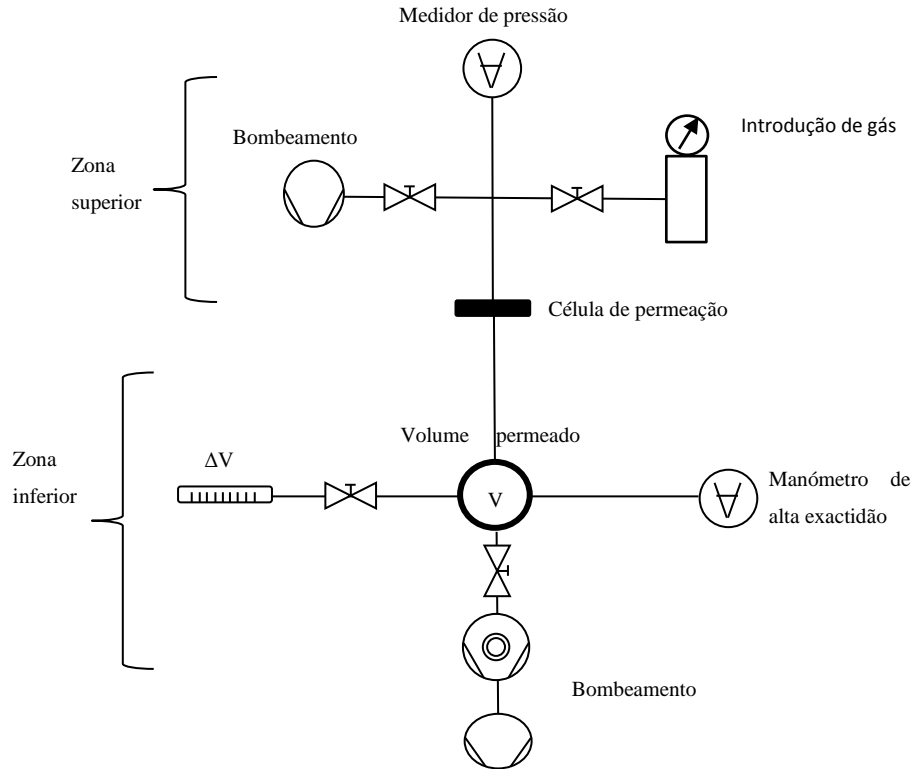


Figura 2.2 – Sistema de medição da permeabilidade de membranas a gases utilizando o método de medição de fluxos  $V\Delta p$ .

As medições efectuadas, são adquiridas em termos de fluxo volumétrico,  $q_{pV}$ , e desta forma, é necessário proceder ao cálculo da permeabilidade.

A permeabilidade,  $Pe$ , é calculada a partir do fluxo volumétrico, tendo em consideração a espessura da amostra  $d$ , da área de permeação,  $A$ , e da diferença de pressão  $\Delta p$ , através da seguinte equação:

$$Pe = \frac{q_n \times d}{A \times \Delta p} [\text{mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s})] \quad \text{equação 2.6}$$

A aplicação deste método de medição de microfluxos, foi aplicado na determinação da permeabilidade da membrana de silicone de MVQ (Vinil-metil-polisiloxano) utilizada na concepção de fugas de R134a conforme se descreve no capítulo 4.

Na Figura 2.3 está ilustrado um resultado típico de um ensaio de permeabilidade ao R134a de uma membrana de MVQ. Nesta situação, verifica-se que o estado estacionário é obtido ao fim de aproximadamente 1100 segundos. Sabendo o valor de  $V$  e pelo declive obtém-se o fluxo volumétrico  $q_{pV}$ . O coeficiente de permeabilidade da membrana é obtido através da aplicação da equação 2.6.

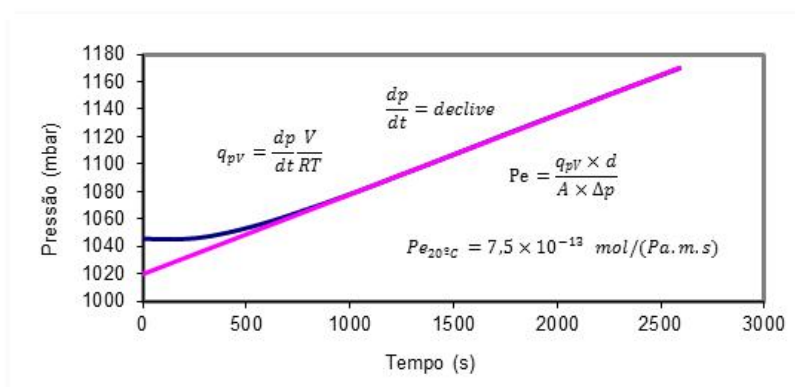


Figura 2.3 - Resultado típico da medição do coeficiente de permeabilidade de uma membrana MVQ ao R134a, obtido pelo método  $V\Delta p$  (subida de pressão), a 20°C.

A mesma metodologia foi aplicada na determinação da permeabilidade da cortiça a gases e a vapores (ver capítulo 5). O fluxo volumétrico é obtido da mesma forma já que os dados adquiridos são semelhantes aos apresentados relativamente à obtenção da permeabilidade da membrana de MVQ (Figura 2.4).

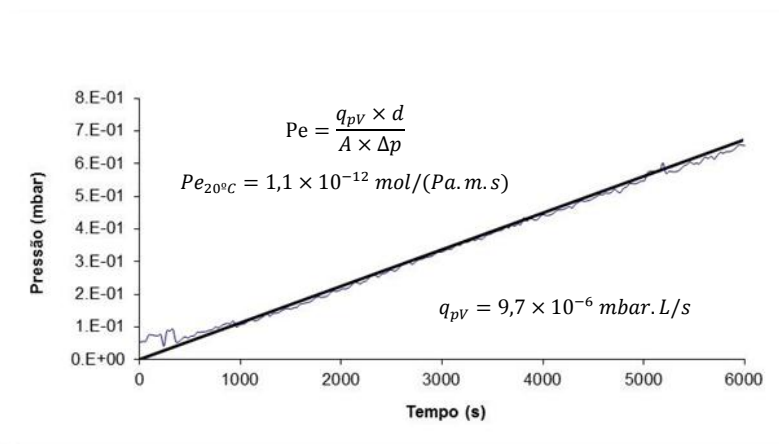


Figura 2.4 - Resultado típico da medição do coeficiente de permeabilidade de uma amostra de cortiça ao O<sub>2</sub>, obtido pelo método  $V\Delta p$  (subida de pressão), a 20°C.



O cálculo da permeabilidade da cortiça a gases e vapores foi realizado através da aplicação das mesmas equações.

Em ambas as situações, serão apresentados mais detalhes experimentais assim como os resultados obtidos. Nos capítulos 4 e 5, o balanço de incertezas para o método  $V\Delta p$ , é omissa uma vez que não é relevante para os resultados apresentados.

### **Calibração de fugas de referência pelo método $V\Delta p$**

O método de medição de fluxos, volume constante pressão variável, também é utilizado na calibração de fugas de referência [15]. À medida que o gás proveniente de uma fuga é introduzido num volume  $V$ , originalmente evacuado, a pressão  $P$  nesse volume, aumenta linearmente. Desta forma, a taxa de fuga é obtida através da equação 2.4.

Os valores da pressão, do volume e da temperatura devem ser conhecidos sendo que a incerteza da calibração do fluxo da fuga desconhecida, está directamente dependente das incertezas de cada uma destas grandezas.

Otal *et al.* utilizam este método para calibração de fugas cujo fluxo se situa entre  $2 \times 10^{-7}$  Pa.m<sup>3</sup>/s e  $1 \times 10^{-1}$  Pa.m<sup>3</sup>/s com incertezas inferiores a 2%, em que 45% da incerteza total provém da determinação do volume [16].

### **2.3.2 Método da pressão constante, volume variável: $p\Delta V$**

Nesta secção descrevem-se algumas variantes do método  $p\Delta V$  para a calibração de fugas de referência. Contudo dar-se-á maior destaque ao sistema de calibração primário que foi construído segundo este método. Este método tem a vantagem imediata da pressão de descarga ser constante. Este factor pode ser crítico em algumas aplicações.

Neste método o gás flui para um recipiente de volume variável, de forma a manter a pressão constante dentro do referido recipiente. A medição destes fluxos é obtida através do volume deslocado, pressão e tempo (equação 2.3).

### Sistema capilar (medidor de “fluxos de bolha” – *bubble flow meter*)

O método da bolha baseia-se no seguinte princípio: o fluxo volumétrico é obtido cronometrando o deslocamento que uma bolha demora a percorrer um tubo capilar graduado, para dentro do qual flui o gás a medir. A incerteza deste método depende das características do tubo capilar utilizado. O método da bolha foi utilizado por L. Smith *et al.*, por exemplo, na caracterização da permeabilidade de polímeros do tipo PDMS (poly(dimethylsiloxane)), PTMSP (poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)) e em membranas compósitas [14].

Uma variante deste método é aplicada na calibração de fugas de referência. A norma EN 13192:2001 estabelece os requisitos para a calibração de fugas de condutância na gama dos  $10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/s ou superior (método C) [17]. Para efectuar uma calibração por este método é necessário um tubo capilar de vidro calibrado como ilustra a Figura 2.5. Ao introduzir-se a fuga que se pretende calibrar deve medir-se o tempo que o fluido demora a percorrer uma distância apropriada.

A taxa de fuga desconhecida é dada pela seguinte expressão:

$$q_{pV} = 0,97 \times 10^{-6} \frac{p_{atm} \cdot l \cdot k_c}{t_{médio}} \quad \text{equação 2.7}$$

Onde  $q_{pV}$  é o fluxo volumétrico (taxa de fuga) em Pa.m<sup>3</sup>/s,  $l$  é a distância percorrida pelo fluido no capilar em cm,  $k_c$  é a constante do capilar (volume por comprimento), em cm<sup>3</sup>/cm,  $p_{atm}$  é a pressão atmosférica no local em Pa e  $t_{médio}$  é o tempo médio para o fluido percorrer a distância  $l$  em s.

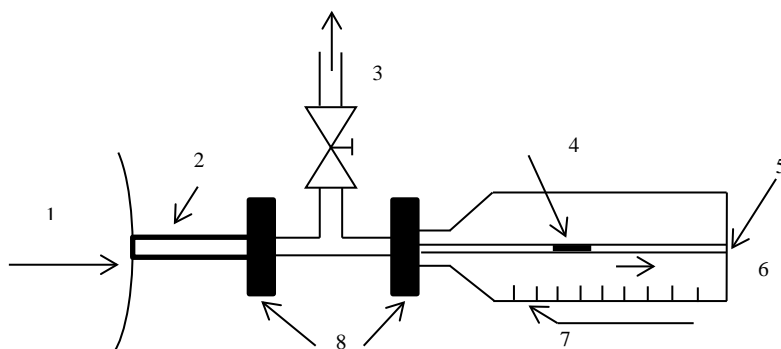


Figura 2.5 – Esquema de montagem para calibração de fugas de referência de alta pressão, para a pressão atmosférica – sistema capilar [17]. Legenda: 1 - lado da alta pressão; 2 – fuga desconhecida; 3 – bombeamento para o posicionamento inicial do fluido; 4 – leitura do deslocamento do fluido; 5 – diâmetro do capilar que deverá ser entre 0,1 mm a 0,5 mm; 6 – lado da pressão atmosférica; 7 – Escala para leitura da posição do fluido; 8 – tubos de ligação.

Neste método as fontes de incerteza que contribuem para a incerteza total provêm da medição da distância  $l$ , da constante do capilar  $k$  e do tempo de medição  $t_{\text{médio}}$ . A incerteza da distância é obtida pelo erro de paralaxe das leituras e a incerteza da constante do capilar é fornecida pelo fabricante.

### Calibração de fugas de referência pelo método $p\Delta V$

A taxa de variação de volume deve ser determinada num sistema onde a pressão se mantém constante. Thornberg foi o primeiro a desenvolver um sistema, onde a variação de volume ocorre pela utilização de um motor passo-a-passo que actua num pequeno pistão para que pequenos incrementos de volume mantenham uma pressão constante, obtendo-se resultados mais exactos para fugas cujo fluxo molar se encontre entre os  $10^{-6}$  mol/s e  $10^{-11}$  mol/s [18].

A calibração de fugas para *sniffer* (fugas de referência construídas para debitem para a pressão atmosférica), utilizando este método, foi descrita pela primeira vez por Wälchli *et al.* [19].

Em 2009 o laboratório nacional de metrologia alemão PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) publicou resultados sobre um sistema semelhante de calibração de fugas [20]. Na Figura 2.6 está ilustrado um esquema do sistema de calibração. A fuga a calibrar é ligada ao sistema, perto da válvula  $V_1$  (válvula de três vias). Isto significa que a válvula  $V_1$  está sempre aberta, ou para a atmosfera ou para o sistema de calibração. No início da calibração a pressão atmosférica,  $p_{\text{atm}}$ , é medida e as válvulas  $V_2$  e  $V_3$  são fechadas. Fechar estas válvulas permite que a pressão atmosférica inicial seja “preservada” já que pequenas alterações na mesma tornam a calibração impossível de se realizar. Quando as válvulas  $V_2$  e  $V_3$  são fechadas, são criados dois volumes distintos: o volume de trabalho  $V_w$  (que se encontra entre as válvulas  $V_1$ ,  $V_2$  e o manómetro capacitivo (CDG – *Capacitance Diaphragm Gauge*) e o volume de referência  $V_{\text{ref}}$ , entre o CDG e a válvula  $V_3$ . Qualquer diferença de pressão entre esses dois volumes é medida pelo manómetro diferencial CDG. Quando a válvula  $V_1$  é aberta para a fuga, o fluxo proveniente provoca uma subida de pressão continua no volume  $V_w$ . Depois de se verificar um determinado aumento de pressão, o volume  $V_w$  é aumentado por um  $\Delta V$ , através do deslocamento de uma seringa, de forma a que a pressão seja reduzida. O tempo  $\Delta t$  é medido entre duas leituras de pressão iguais registadas pelo CDG. A taxa de fuga é obtida por:

$$q_{pV} = \frac{\Delta V}{\Delta t} p_{\text{atm}} \quad \text{equação 2.8}$$

Como pequenas diferenças de temperatura entre  $V_w$  e  $V_{ref}$  causam um diferencial de pressão entre os dois volumes, é necessário ter um ambiente que minimize as variações de temperatura. Por este motivo, todo o sistema de calibração foi cercado por um banho de água de controlo térmico.

O volume é calculado através do diâmetro da seringa utilizada na expansão e do seu deslocamento.

As fugas cujo fluxo molar se encontre entre  $4 \times 10^{-11}$  mol/s e  $4 \times 10^{-9}$  mol/s (o que corresponde a uma fuga de R134a com taxa inferior a 0,2 g/ano até aproximadamente 13 g/ano), podem ser calibradas neste sistema. Com este sistema a melhor incerteza obtida é de 0,33%.

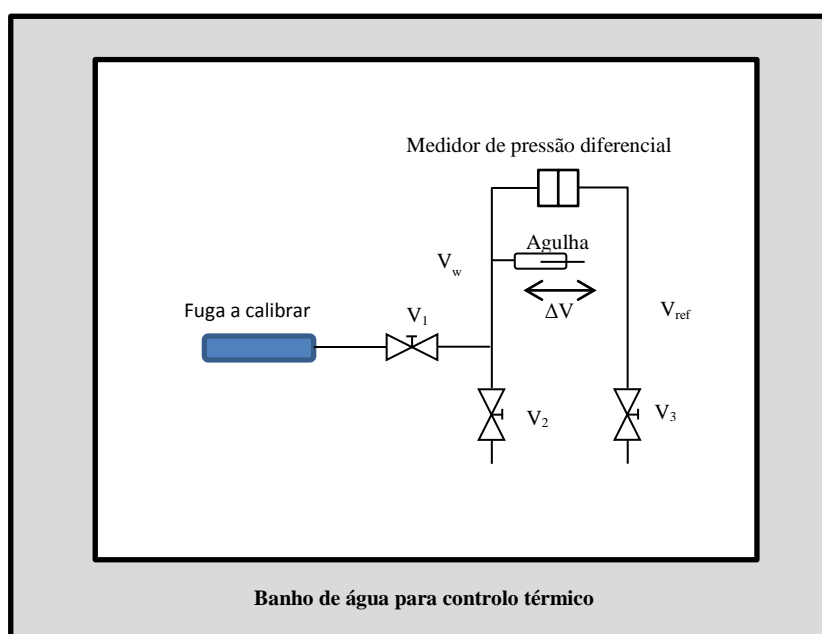


Figura 2.6 – Esquema de calibração de fugas para *sniffer*, utilizando o método de medição de fluxos  $p\Delta V$ , desenvolvido pelo laboratório PTB [20].

Mais recentemente (2011), o laboratório nacional de metrologia italiano INRIM (L'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica) também publicou resultados referentes a um padrão primário desenvolvido, semelhante ao publicado pelo laboratório PTB [21]. A maior diferença entre os dois sistemas está relacionado com o tipo de percutor móvel utilizado na variação do volume (o laboratório italiano utiliza um pistão de tubo flexível). Com este sistema podem ser calibradas fugas cujo fluxo molar se encontre no intervalo entre  $4 \times 10^{-10}$  mol/s e  $2 \times 10^{-7}$  mol/s (correspondente a 1,3g/ano e 640 g/ano), com uma incerteza relativa entre os 0,4% a 4,6%.

Também em 2011, o LNE (Laboratoire National de Métrologie et d'Essais) desenvolveu o mesmo tipo de padrão mas para um intervalo de  $4 \times 10^{-12}$  mol/s e  $4 \times 10^{-7}$  mol/s, aplicável a fugas que debitem para

vácuo ou para a pressão atmosférica. As incertezas relativas apresentadas variaram entre 1,6% e 0,71%. Estes resultados foram comparados com os obtidos através de um outro sistema de calibração (que utiliza o método de variação de concentração e será descrito posteriormente) [22].

Foi aplicada uma metodologia semelhante na construção de um padrão primário de calibração de fugas para *sniffers* no Metrovac. Comparativamente a estes dois sistemas apresentados, o método apresentado neste trabalho possui algumas vantagens. Por exemplo, é possível escolher qual a pressão a que se pretende efectuar a calibração ao contrário dos restantes autores que efectuem as calibrações à pressão atmosférica no local.

Os detalhes de construção do padrão primário do Metrovac, a sua caracterização, o procedimento de calibração e balanço de incertezas encontram-se descritos pormenorizadamente no capítulo 3.

### 2.3.3 Método gravimétrico

Uma fuga num reservatório implica a existência de uma variação de massa,  $\Delta m$ . Neste método de calibração, a fuga é pesada antes e depois de um determinado período temporal,  $\Delta t$ . A taxa de fuga é obtida pela expressão:

$$q_m = \frac{\Delta m}{\Delta t} \left[ \frac{g}{ano} \right] \quad \text{equação 2.9}$$

Este método é muito simples e económico. Por estes motivos é tipicamente o método de calibração escolhido pela maior parte dos fabricantes de fugas de gases frigoríficos, já que permite efectuar as calibrações nas suas condições de trabalho (ou seja, à pressão atmosférica). Contudo devem ter-se em conta algumas considerações relacionadas com as dimensões das fugas que se pretende medir. Para este tipo de fugas, a incerteza associada é tipicamente superior a 26% [23], ultrapassando os 15% estabelecidos pela norma EN 14624 [24] (norma utilizada na qualificação de detectores de fugas).

Este método possui algumas desvantagens relacionadas por exemplo, com a forma física das fugas que se pretendem medir. Por exemplo, existem fugas no mercado cuja dimensão não possibilita que sejam pesadas neste tipo de balança [25]. Por outro lado, este método também não distingue as fugas laterais (fugas laterais são fugas indesejadas que podem surgir tipicamente nas fugas de permeação e serão descritas em detalhe no capítulo 4).

Todavia, recentemente (2012) foram publicados resultados sobre o desenvolvimento de um método gravimétrico para calibração de fugas de gases frigoríficos. As medições são efectuadas no mínimo

de 30 horas de intervalo. O sistema descrito, permite calibrar fugas entre 1 e 50g/ano com uma incerteza máxima de 3% [26], [27].

No capítulo 3 onde se descreve um padrão primário para calibração de fugas ilustra-se a aplicação do método gravimétrico na calibração de fugas de gases frigorigéneos, para validação do método.

Na Figura 2.7 encontra-se ilustrada a balança analítica utilizada no Metrovac. Tendo em conta a incerteza da balança, deve considerar-se que a variação de massa mínima por dia para uma determinada fuga seja de pelo menos 10 vezes a resolução (0,001 g/dia). Esta variação mínima corresponde a uma fuga de aproximadamente 0,4 g/ano. Por este motivo, os períodos entre pesagens para fugas que apresentem taxas de fuga inferiores a este valor devem ser ampliados.

Para fugas de 5 g/ano será razoável efectuar-se uma pesagem por dia.

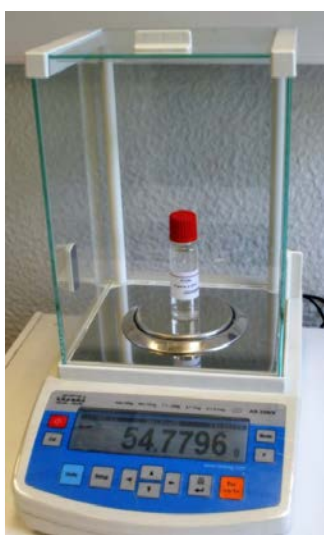


Figura 2.7 – Balança analítica calibrada utilizada para medição das taxas de fuga das fugas de R134a construídas.

Na Figura 2.8 está ilustrado um resultado típico de uma calibração de uma fuga de R134a. O valor da massa inicial era de aproximadamente 40g. Esta fuga foi pesada uma vez por dia, durante 8 dias consecutivos. Verificou-se uma variação média da massa de 0,0083g/dia o que corresponde a uma taxa de fuga de 3,0 g/ano.

Devido à dependência da taxa de fuga com a temperatura, (capítulo 4), as fugas devem ser pesadas sempre nas mesmas condições de temperatura para que os resultados possam ser comparados

devidamente. Por este motivo as fugas devem ser armazenadas, numa câmara climática à temperatura à qual se pretende estimar a taxa de fuga.

Outra consideração relevante advém do período que se deve aguardar até se proceder à primeira pesagem, após a produção de uma fuga de referência. Como se descreverá no capítulo 4, os frascos, são cheios com R134a a temperaturas próximas dos  $-30^{\circ}\text{C}$ . Contudo, as fugas são utilizadas a uma temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  tipicamente, sendo por isso necessário aguardar que a fuga atinja essa temperatura. O tempo mínimo que se deve aguardar para a primeira medida deverá ser entre 1 a 2 dias.

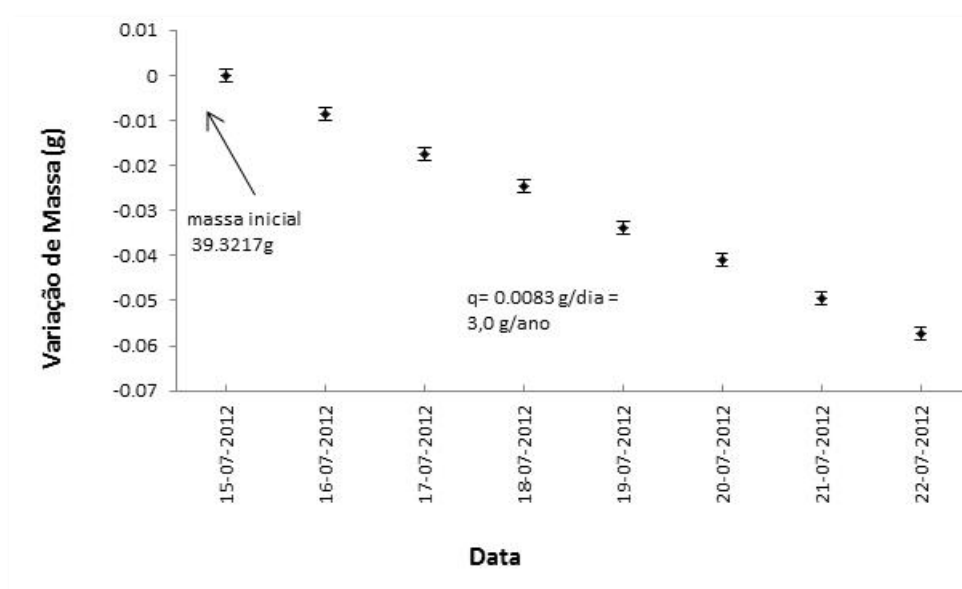


Figura 2.8 – Pesagem de uma fuga de R134a ao longo de 8 dias consecutivos. A massa inicial do frasco era de 39,3217g e perdia em média 0,0083 g/dia correspondente a uma taxa de fuga de 3,0 g/ano.

As fugas devem ser manuseadas sempre de luvas para que a sua massa não varie devido ao manuseamento.

A pesagem numa balança envolve essencialmente um equilíbrio de forças. Numa pesagem os objectos são suportados por forças gravitacionais e parcialmente pela impulsão. O valor da impulsão é dependente das condições atmosféricas (pressão e temperatura) [28]. Apesar da temperatura poder ser controlada, o mesmo não acontece em relação à pressão atmosférica.

Desta forma, torna-se necessário efectuar uma correcção ao valor da massa medida para cancelar o efeito da variação da impulsão.

Neste caso a massa corrigida,  $m_c$  (em mg), é obtida através da soma da massa lida na balança,  $m_l$  (em mg), com a massa de ar deslocada,  $m_{ar}$  (em mg):

$$m_c = m_l + m_{ar} \quad \text{equação 2.10}$$

A massa de ar pode ser obtida através do volume do frasco,  $V$  (em  $m^3$ ) e da densidade do ar,  $\rho_{ar}$  ( $kg/m^3$ ):

$$m_{ar} = V \times \rho_{ar} \quad \text{equação 2.11}$$

A densidade de um gás, pode ser definida por:

$$\rho = \frac{p}{R_{esp} \cdot T} \quad \text{equação 2.12}$$

Onde  $p$  (em Pa) e  $T$  (em K) são a pressão e a temperatura atmosféricas respectivamente e  $R_{esp}$  é a constante específica do gás que é obtida por:

$$R_{esp} = \frac{R}{M} \quad \text{equação 2.13}$$

Onde  $M$  é a massa molar do respectivo gás e  $R$  é a constante dos gases ideais.

Para o ar, e considerando uma massa molar de 28,97 g/mol, a constante específica é de 286,99 ( $m^3 \cdot Pa$ )/( $Kg^1 \cdot K^1$ ). Desta forma, a equação 2.10 pode ser reescrita por:

$$m_c = m_l + V * \left( \frac{p}{286,99 * T} \right) \quad \text{equação 2.14}$$

O valor desta contribuição pode ser estimado ao considerar-se a seguinte condição hipotética: uma fuga de 5 g/ano é medida em dois dias distintos. A pressão atmosférica é de 1000 mbar e de 1010 mbar no primeiro e segundo dias respectivamente, sendo que a temperatura se mantém constante (23°C). Esta diferença de pressão atmosférica contribui para uma diferença de massa de ar de aproximadamente  $2,4 \times 10^{-4}$  g. Numa fuga com estas dimensões a variação típica de massa por dia é de aproximadamente  $8,3 \times 10^{-3}$  g. Desta forma, esta diferença nas condições atmosféricas altera a massa corrigida em 3%.

As fugas de referência que foram medidas por este método mostraram ter uma incerteza entre os 10 e os 15% ( $k = 2$ ), sendo que a repetibilidade mostrou ter uma contribuição de aproximadamente 95%.



## 2.4 Métodos indirectos de medição de fluxos

### 2.4.1 Medição de fluxos por uso de constrição ou condutância

As constrições ou condutâncias são dispositivos utilizados para gerar e medir fluxos gasosos. Quando um gás atravessa uma condutância ocorre uma diferença de pressão. Desta forma, a constrição constitui um conversor estável que transforma a quantidade física “débito pV” (não tão facilmente mensurável), noutra quantidade física “pressão” cuja medição é mais facilmente conseguida. Em determinadas condições de operação, as condutâncias são consideradas como padrões primários na medição de fluxos [29]. Considerando-se a existência de uma condutância num determinado canal, sempre que ocorra uma queda de pressão no mesmo, desenvolve-se um fluxo gasoso. Definindo as pressões de entrada e de saída por  $p_1$  e  $p_2$  (em Pa) respectivamente, chega-se a seguinte expressão:

$$q_{pV} = C(p_1 - p_2) \quad \text{equação 2.15}$$

Onde  $C$  é a condutância (em  $\text{m}^3/\text{s}$ ), que descreve as propriedades características da constrição. No geral, a condutância depende do formato da constrição, das pressões de entrada e saída e das propriedades do gás. As constrições utilizadas tipicamente são os “pequenos orifícios” (que operam no regime molecular) e os tubos de *Venturi* (que operam no regime viscoso) [30], [31]. A maior vantagem na utilização deste método provém da grande estabilidade temporal. Estes sistemas permitem medir fluxos entre os  $10^{-5}$  a 1 mbar.L/s com uma incerteza relativa de 2%.

### 2.4.2 Medição de fluxos por variação de concentração

#### Medição de fluxos por espectroscopia fotoacústica

A variação da concentração num volume fechado é a base de mais uma técnica de medição de fluxos. Enquanto o gás flui para o volume, a concentração aumenta linearmente com o tempo. Desta forma, a derivada da concentração é proporcional ao fluxo.

Morgado *et al.* basearam-se neste princípio para a construção de um padrão de calibração de fugas de referência [23], [32], [33]. O método utilizado consiste na medição da acumulação num volume fechado, de um gás proveniente de uma fuga de gases frigorigéneos (R134a), à pressão atmosférica (Figura 2.9). Como a maioria dos gases frigorigéneos absorve comprimentos de onda na região do infravermelho, a detecção de infravermelhos é particularmente adequada para medição da

concentração de um gás frigorígeno. Neste sistema, o aumento da concentração do gás é medido através de um espectrómetro fotoacústico de infravermelhos (calibrado para o gás de teste). Ao mesmo tempo, a temperatura e a pressão dentro do volume também são medidos ao longo do tempo. Desta forma, o fluxo molar pode ser obtido através da seguinte expressão:

$$q_m = \frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot \frac{M \cdot pV}{RT} \quad \text{equação 2.16}$$

Onde  $M$  é a massa molar do gás (kg/mol),  $R$  é a constante dos gases ideais (em Pa.m<sup>3</sup>/mol.K),  $V$  é o volume de acumulação (em m<sup>3</sup>),  $c$  é a concentração (em mol/mol),  $p$  (em Pa) e  $T$  (em K) são a pressão e a temperatura dentro do volume, respectivamente.

Este sistema é utilizado para calibração de fugas de referência cujas taxas de fuga se situem entre 1g/ano e 50 g/ano. As quantidades que mais contribuem para a incerteza total são a incerteza da concentração e do volume. Desta forma, o padrão foi otimizado de forma a minimizar estas contribuições mais relevantes. A incerteza expandida é no máximo de 2% sendo que este valor está dependente do valor da fuga que se pretende calibrar.

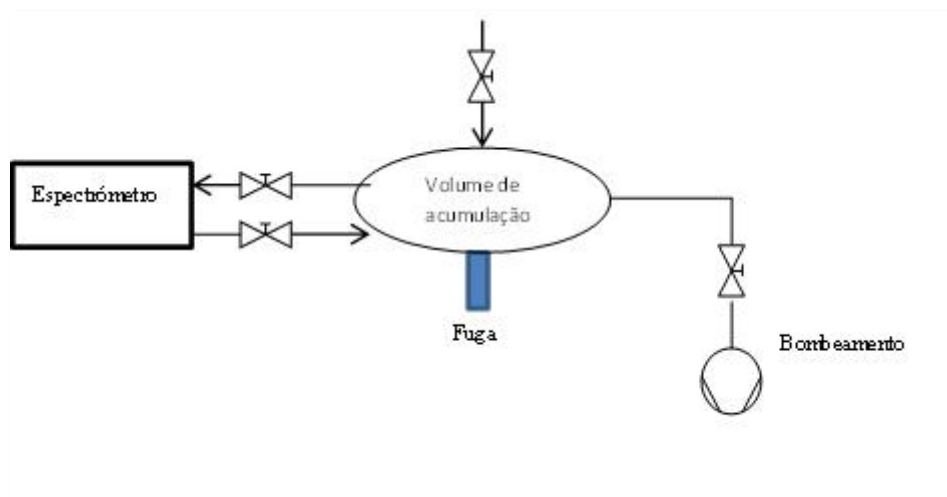


Figura 2.9 Diagrama do padrão primário desenvolvido pelo LNE para calibração de fugas de gases frigorígenos. [32]

Yingzhong *et al.* [34] e Clodic *et al.* [35] utilizam o mesmo método de acumulação na medição de fluxos, para medir a taxa de fuga em sistemas de ar condicionado com o objectivo de estabelecer uma previsão da taxa de fuga anual, aplicados a condições reais.

### Técnica da espectrometria de massa

Os instrumentos que se baseiam na espectrometria de massa têm a vantagem da identificação clara do gás. A massa dá uma identificação directa dos gases elementares e o padrão único do pico fornece a identificação de outros gases de maior complexidade molecular (tais como os fluidos frigorigéneos). Além disso, uma das suas principais vantagens é o seu intervalo de medições. Os espectrómetros de massa de gases residuais que se encontram comercialmente disponíveis podem medir pressões parciais abaixo de  $10^{-14}$  mbar e trabalhar a pressões de  $10^{-5}$  mbar.

Recentemente, diversos autores sugeriram a utilização da espectrometria de massa na medição de microfluxos, principalmente na realização de testes de permeação [12], [13], [36], [37].

No capítulo 5 serão descritos os resultados referentes a medidas de permeabilidade da cortiça a diversos gases e vapores. A permeabilidade da cortiça ao hélio foi obtida pela utilização de um detector de fugas a He, que possui um espectrómetro de massa sintonizado na massa 4. Na Figura 2.10 encontra-se ilustrado um esquema simplificado da montagem utilizada para a obtenção da permeabilidade da cortiça ao hélio.

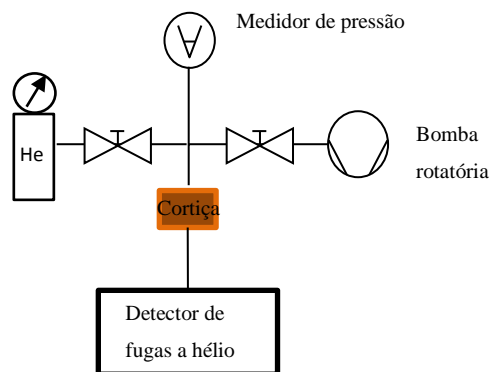


Figura 2.10 – Esquema de montagem dos ensaios de permeabilidade da cortiça ao hélio.

As partes superior e inferior do sistema (acima e abaixo da amostra) eram bombeadas até pressões inferiores a 0,1 mbar. De seguida, era introduzida 1 atm de hélio puro. O detector de fugas era ligado antes da introdução do gás e encontrava-se ligado a um computador para uma aquisição contínua de medidas do fluxo volumétrico do gás,  $q_{pV}$  ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ), que permeia pela cortiça.

Todos os detalhes da montagem e equipamentos utilizados nestes ensaios podem ver verificados num trabalho publicado recentemente [38].

A técnica da espectrometria de massa como medidor de fluxos, também é utilizada na detecção de fugas [39] e na sua calibração [40], [41]. A norma EN 13192:2001 descreve o método de calibração de fugas de referência de gases por comparação com outras fugas de referência. Para tal, é necessário ter um detector de fugas por espectrometria de massa como o dispositivo de transferência. Existem dois métodos de calibração de fugas por comparação. Ambos os métodos requerem o conhecimento da ordem de magnitude da taxa de fuga a ser medida. Os métodos diferem no uso de uma ou duas fugas padrão, resultando em diferentes incertezas de medição. Os métodos são designados por A e B:

Método A: Comparação com uma fuga padrão, normalmente com a mesma ordem de grandeza que a fuga desconhecida.

Método B: Comparação com duas fugas padrão. O valor da fuga desconhecida encontra-se entre as taxas de fuga padrão utilizadas.

No âmbito desta tese, também era um objectivo construir um sistema de calibração de fugas baseado num espectrómetro de massa de sector magnético. No entanto, o espectrómetro de massa adquirido não mostrou ser sensível o suficiente para o objectivo desejado (calibrar fugas de R134a). Ainda assim, muito trabalho foi feito nesse sentido, que se resume muito brevemente de seguida.

Os espectrómetros de massa de sector magnético não são tão frequentemente utilizados, contudo possuem uma maior estabilidade e transmissão quando comparados com os mais comuns espectrómetros de massa do tipo quadrupolo.

Na Figura 2.11 encontra-se ilustrado um esquema de montagem. O espectrómetro de massa encontra-se ligado à fuga que se pretende calibrar via um capilar. Uma das particularidades deste sistema é a possibilidade da medição de microfluxos a altas pressões. O volume  $V$  é previamente bombeado e de seguida é preenchido com um gás “limpo” como o  $N_2$ . De seguida a concentração do gás adicionado (proveniente da fuga) é monitorizado em contínuo através do espectrómetro de massa. À medida que o fluxo do gás flui para dentro do volume, a sua concentração começa a aumentar linearmente com o tempo. Uma pequena amostra deste gás flui pela condutância até ao espectrómetro de massa e a intensidade de uma massa característica aumenta no tempo à mesma taxa. O declive desta variação é uma medida do fluxo, ou seja, a taxa à qual se verifica a subida da intensidade é proporcional à taxa de fuga.

Resultados preliminares mostraram que através deste método, fluxos até  $10^{-6}$  mbar.L/s podem ser medidos facilmente com um quadrupolo equipado com um detector do tipo gaiola de Faraday [42] [43]. Ou seja, com a utilização de um multiplicador de electrões mais sensível o limite de detecção inferior deveria ser aumentando em 3 ordens de grandeza. Contudo, com o SEM (multiplicador de electrões secundário) a estabilidade no tempo é muito reduzida.

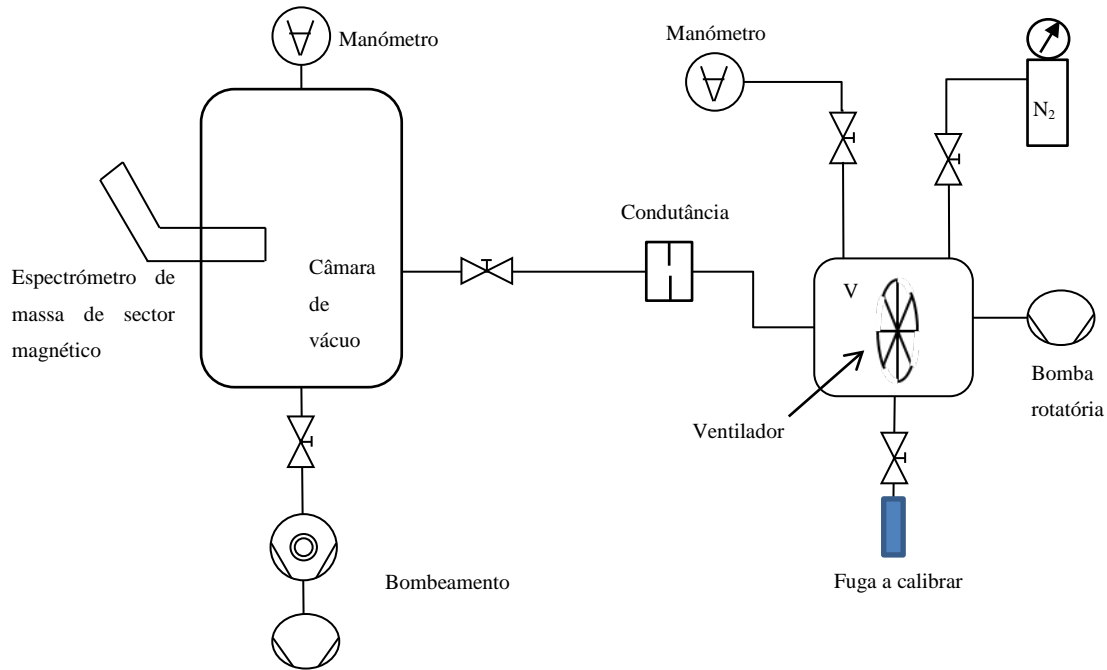


Figura 2.11 – Esquema de montagem para calibração de fugas de qualquer gás, a qualquer pressão de vazamento, utilizando o método da variação da concentração aplicado a um espectrómetro de massa do tipo sector magnético.

Este método da variação da concentração segue o mesmo princípio do sistema do LNE descrito anteriormente [33]. A maior diferença é que o LNE utiliza a espectroscopia de infravermelhos na detecção do gás. Contudo, acredita-se que o poder da espectrometria de massa se encontra muito à frente da técnica da espectroscopia, sendo desta forma um instrumento mais sensível e versátil.

Para se obter o valor da fuga desconhecida, deve em primeiro lugar, efectuar-se um ensaio a uma fuga de referência já calibrada (ou seja, cuja taxa de fuga já seja conhecida). Se seguida, efectua-se a calibração da fuga desconhecida, nas mesmas condições. A taxa de fuga desconhecida,  $q_d$ , é obtida por:

$$q_d = q_c \frac{m_D}{m_C} \quad \text{equação 2.17}$$

Onde  $q_c$  é a taxa de fuga da fuga calibrada,  $m_D$  é o declive do sinal medido pelo espectrómetro, correspondente à fuga desconhecida e  $m_C$  é o declive obtido, correspondente à fuga conhecida.

## Resultados

Inicialmente fez-se a caracterização do sistema, mais exactamente do espectrómetro de massa. Os seus parâmetros (a tensão do multiplicador de electrões, corrente de emissão, o tempo de aquisição “dwell”, etc.), foram estudados de forma a otimizar a intensidade do sinal.

Depois, foram feitos testes preliminares para misturas de R134a (1%) em N<sub>2</sub>. O espectro de massa deste gás encontra-se representado na Figura 2.12.

Verificou-se que o espectrómetro detectava os picos característicos do R134a mas a estabilidade temporal do sinal era bastante reduzida. Na Figura 2.13 estão ilustrados dois espectros da referida mistura. Os espectros foram medidos com um intervalo de aproximadamente 10 minutos. Nesse período, para além de se visualizar um pequeno desvio do pico, verificou-se que a intensidade da corrente do pico 69 variou em mais de 16%.

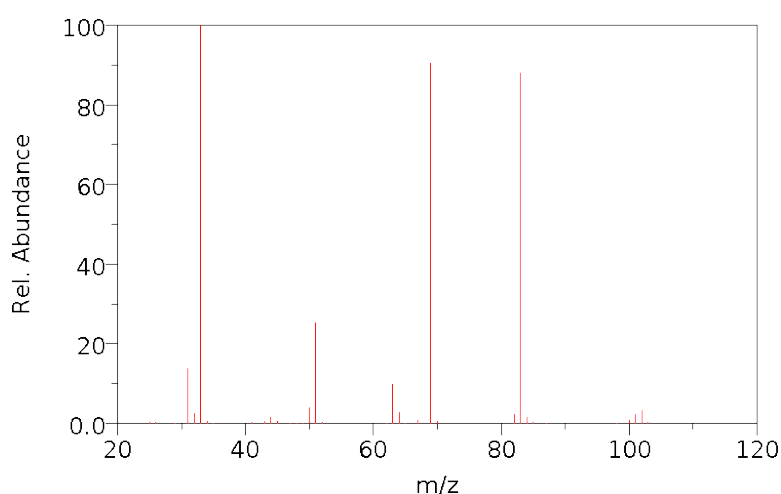


Figura 2.12 Espectro de massa (ionização de electrões) do R134a, que mostra os picos 33, 69 e 83 como sendo os mais abundantes. Retirado da base de dados *online* do NIST [44].

Os testes de estabilidade foram efectuados para diversos gases e misturas chegando-se à conclusão que o multiplicador de electrões do espectrómetro de massa de sector magnético utilizado produzia sinais com grande deriva no tempo, impossibilitando a utilização deste equipamento na calibração de fugas de referência. Por este motivo, o desenvolvimento desta técnica foi descontinuado.

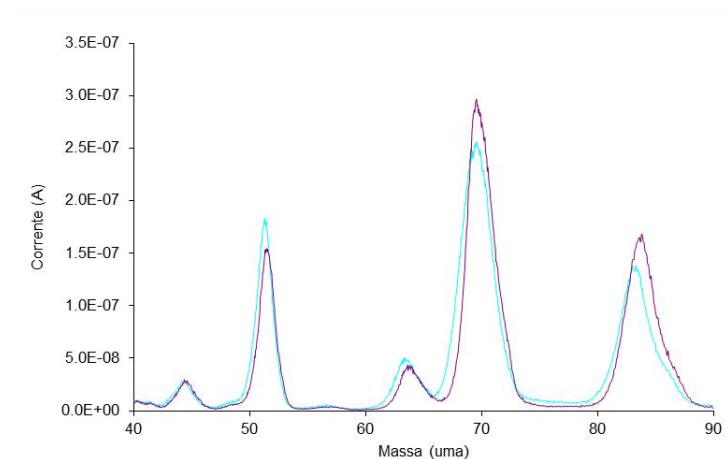


Figura 2.13 – Espectros de massa obtidos para uma mistura de R134a em  $N_2$ .

## 2.5 Conclusões

Neste capítulo descreveram-se os diferentes métodos (directos e indirectos) utilizados na medição de fluxos. Os vários métodos disponíveis são usados consoante a situação, sendo que em qualquer caso, possuem vantagens e limitações distintas. Por exemplo, em algumas aplicações, a rastreabilidade é um requisito dominante, como na calibração de fugas de referência contudo, na maior parte dos ensaios de permeação esse requisito não é obrigatório.

Todos os factores (rastreabilidade, tempo de ensaio, características inerentes do equipamento utilizado, etc.) devem ser considerados para a escolha da metodologia de medição de fluxos.

Resumidamente, os métodos mais adequados para as calibrações primárias são os  $pV$  sendo mais fácil a sua rastreabilidade, sendo dos mais utilizados nos ensaios de permeação, por exemplo.

Os métodos mais utilizados por comparação são tipicamente os que utilizam a variação de concentração usados também em ensaios de permeabilidade mas também na calibração de fugas de referência.





---

## **CAPÍTULO 3. Calibração de microfluxos: padrão primário para a calibração de fugas**

---

### **3.1 Motivação**

Devido à descoberta do buraco do ozono, em conjunto com a progressiva percepção do fenómeno do aquecimento global, existe nos dias de hoje uma maior sensibilidade à necessidade de confinar todos os gases frigorigéneos com tanta estanquidade quanto possível, desencadeando uma crescente consciencialização da necessidade de um controlo rigoroso de fugas em circuitos de frio e de todos os equipamentos com gases fluorados com efeito de estufa.

Ao fim de mais de 60 anos, a indústria de refrigeração abandonou os CFC's e passou a utilizar gases frigorigéneos fluorocarbonados porque se pensava que eram benignos para o ambiente. Todavia, embora não afectem a camada de ozono, o seu contributo para o efeito de estufa tornou-se uma preocupação crescente.

Os utilizadores de gases frigorigéneos não fluorados argumentam que as preocupações com o aquecimento global podem ser atenuadas através do uso de outros fluidos como a amónia ou os hidrocarbonetos. Este facto enfatiza um aparente antagonismo nos requisitos de estanquidade: se por um lado os gases fluorados necessitam de sistemas estanques devido aos seus efeitos nocivos para o ambiente, os hidrocarbonetos e a amónia precisam de confinamento para proteger as pessoas e os bens nas proximidades do risco de incêndio.

Ou seja, este tipo de gases têm de ser confinados para proteger o ambiente global e as suas alternativas têm de ser igualmente confinadas. Em qualquer uma das situações é indispensável uma estanquidade apropriada.

Normalmente, os requisitos de estanquidade que provêm da implementação de políticas de protecção do ambiente são mais rigorosos do que os requisitos que resultam de aspectos relacionados com a perda de eficiência dos equipamentos. Por este motivo, estes requisitos envolvem desafios tecnológicos sérios, especialmente no que diz respeito à metrologia e à garantia da qualidade.

## **3.2 Introdução**

Em 2002 estabeleceu-se a meta de limitar em 8% as emissões de gases com efeito de estufa, com a aprovação do Protocolo de Quioto pela Comunidade Europeia. Este desafio originou o regulamento europeu nº 842/2006 [4] que descreve o objectivo de reduzir a libertação desses gases através de uma política em matéria de confinamento, utilização, etiquetagem, recuperação e de sua eliminação [4].

A aplicação desta política parte do controlo periódico e da estanquidade de todos os equipamentos que contenham mais de 3 kg de fluido. No entanto, este regulamento estabelece que se devem evitar e reparar as fugas, mas não restringe o seu valor máximo admissível. Este factor é relevante, porque como já foi referido anteriormente, não existem sistemas estanques em sentido absoluto. Contudo, os requisitos de sensibilidade para os detectores de fugas de fluidos frigorigéneos halogenados foram estabelecidos pelo regulamento 1516/2007 [5], determinando que devem possuir limite de detecção de 5g/ano e que devem ser verificados de 12 em 12 meses.

Por estes motivos, para que a qualidade dos serviços seja garantida, será indispensável disponibilizar meios de calibração e de verificação dos detectores de fugas a serem usados nas inspecções.

### **Qualificação de detectores**

Não será possível garantir a aplicação da legislação se os equipamentos a serem usados nas inspecções não forem submetidos a um procedimento de qualificação normalizado (por exemplo, o limite de detecção deverá ser medido por um processo independente dos fabricantes). Desta forma, quando o regulamento 1516/2007 determina que os detectores sejam sensíveis a uma fuga de 5g/ano, assume-se que essa verificação seja realizada por um laboratório competente para o efeito.

O método de qualificação desta espécie de detectores de fugas encontra-se descrito na norma EN 14624:2012 [24]. Apesar de referir um limite de detecção de 3g/ano, (sendo mais rigoroso que o

regulamento 1516/2007), descreve o modo com que esta avaliação deve ser realizada. A norma indica pormenorizadamente como a partir de um fluxo de referência gerado pela fuga calibrada, as condições de verificação (ou qualificação) devem ser claramente definidas. Este facto tem diversas implicações relevantes para a prática da detecção e para a normalização dos detectores. Estes ensaios de qualificação são fundamentais para definir as qualidades metrológicas dos detectores de fugas. Desta forma, o objectivo pretendido por toda esta política global recai na qualidade da calibração das fugas de referência [45].

### **Calibração de fugas de referência**

A metodologia de ensaio dos detectores evidencia que a sua qualificação é inteiramente baseada na exactidão com que se conseguem calibrar as fugas de referência e desta forma, há que garantir a rastreabilidade da calibração destas fugas.

As fugas podem ser de dois tipos: de capilar ou de permeabilidade (ver capítulo 4). Não existem muitas infra-estruturas para efectuar as calibrações de qualquer deste tipo de fugas e envolvem uma tecnologia diferenciada. O método utilizado para a calibração das fugas de referência de hélio, tipicamente utilizadas na calibração dos detectores por espectrometria de massa, não é adequado para calibrar fugas com gases halogenados. A razão é que estas são entre 10 a 1000 vezes maiores que as fugas de hélio típicas. Nas fugas de capilar de halogéneos o regime de escoamento deixa de ser molecular (como é o caso das fugas de hélio) para ser viscoso. Em regime viscoso, o valor da fuga depende da diferença do quadrado das pressões (dentro do reservatório e no exterior) enquanto em regime molecular depende linearmente dessa diferença [1]. Por outro lado, é possível encher um reservatório com hélio até centenas de bar, enquanto com gases halogenados apenas é possível encher com poucos bar (pressão de vapor).

Por este motivo, faz diferença se uma fuga de gases halogenados com um reservatório com 2 bar for calibrada contra vácuo (0 bar) ou contra a atmosfera (1 bar). Nesta situação a diferença relativa do fluxo pode ser de 25% e é tanto maior quanto menor for a pressão do reservatório. Desta forma, é crucial que as fugas de referência destes gases sejam calibradas às pressões a que venham a ser utilizadas.

Não existe, actualmente, nenhum padrão primário de calibração para este tipo de fugas em Portugal. Por este motivo, é muito importante desenvolver infra-estruturas de calibração, com rastreabilidade assegurada, para se apoiar a implementação do novo regulamento comunitário com a garantia de que os limites estabelecidos sejam razoavelmente garantidos.

Para além do interesse ambiental, também a ausência em Portugal de um laboratório que disponibilizasse este tipo de serviços de calibração, desencadeou o interesse na construção do sistema que se descreve em seguida. Os resultados deste trabalho podem ser directamente utilizados na ampliação dos serviços prestados pelo Metrovac, o Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo, da Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Neste capítulo, pretende-se desenvolver e caracterizar um padrão primário utilizando o método  $p\Delta V$ , que fornece medições facilmente rastreáveis e capaz de medir microfluxos com débito para a pressão atmosférica.

Em primeiro lugar descrevem-se o método e o sistema de calibração onde se incluem detalhes sobre o equipamento utilizado, os parâmetros de calibração assim como um procedimento e resultados típicos de uma calibração. Depois, apresenta-se o balanço de incertezas referente ao método apresentado. Finalmente são discutidos os resultados referentes à caracterização do sistema e também à validação do método.

### 3.3 Método e sistema de calibração

Nesta secção vai apresentar-se a descrição do método e do sistema de calibração do padrão primário construído. Para tal, os detalhes referentes às condições, parâmetros, procedimentos e resultados típicos de uma calibração serão descritos.

#### 3.3.1 Método

O padrão primário construído no Metrovac é baseado no método de pressão constante e volume variado ( $p\Delta V$ ), (ver capítulo 2) para a calibração de fugas com entrega à pressão atmosférica (*sniffer*).

Este sistema de calibração de fugas de referência tem como objectivo a medição da taxa de fluxo duma fuga a debitar para um volume fechado recorrendo a pequenas expansões de volume a fim de manter a pressão constante. O fluxo molar ou a taxa de fuga desconhecida é obtida pela diferenciação da equação dos gases ideais, dada pela seguinte expressão:

$$q_d = \frac{d}{dt} \left( \frac{p_c V}{R \bar{T}} \right) = \frac{1}{R} \left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{p_c V}{\bar{T}} \right) \right] = \frac{p_c}{R \bar{T}} \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R \bar{T}} \frac{dp_c}{dt} - \frac{p_c V}{R \bar{T}^2} \frac{d\bar{T}}{dt} \quad \text{equação 3.1}$$

Onde  $q_d$  é o fluxo molar ou taxa de fuga desconhecida,  $p_c$  é a pressão de calibração,  $V$  é o volume,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $\bar{T}$  a temperatura média absoluta.

Nesta equação, deve ser incluído um termo que contabilize as fugas que possam existir no sistema,  $F$ , mas também um termo que inclua a absorção dos gases,  $Abs$ , por parte de alguns materiais existentes na montagem (por exemplo, a absorção do hélio pelo teflon). Desta forma, a equação 3.1 deve ser reescrita por:

$$q_d = \frac{p_c}{R\bar{T}} \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R\bar{T}} \frac{dp_c}{dt} - \frac{p_c V}{R\bar{T}^2} \frac{dT}{dt} + (-q_F) + (-q_{Abs}) \quad \text{equação 3.2}$$

Num sistema de calibrações por expansão, a pressão e a temperatura são mantidas constantes; também tem de se garantir que não existem fugas detectáveis e que o fluxo proveniente da absorção é desprezável.

Desta forma, o primeiro termo do lado direito da equação 3.2 é a quantidade considerada para a determinação final do fluxo de gás num sistema  $p\Delta V$ . A variação total de volume,  $\Delta V$ , ao longo do tempo de ensaio,  $\Delta t$ , e à pressão constante,  $p$ , é uma medida do valor da taxa da fuga desconhecida:

$$q_d = \frac{p_c}{R\bar{T}} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad \text{equação 3.3}$$

Os restantes termos devem ser estimados numa situação real (onde existem pequenas variações na pressão e na temperatura), e considerados como fontes de incerteza. Os detalhes referentes a estas considerações serão discutidos na secção de cálculo de incertezas da calibração.

### 3.3.2 Sistema de calibração

O sistema de calibração tem como base um circuito de volume fechado a uma pressão inicial (pressão de calibração), onde é inserida uma fuga a debitar para o seu interior, como ilustra a Figura 3.1. Numa parte do circuito está introduzida uma seringa onde o êmbolo pode ser movido através dum motor passo-a-passo controlável (Syringe Pump). Com a fuga inserida no sistema, a pressão interna do circuito começa a aumentar, e para cada aumento de pressão detectável, o sistema actua na seringa expandindo o seu volume, a fim de manter a pressão, constante e igual à pressão inicial.

A válvula presente na ilustração é utilizada somente para colocar o sistema à pressão atmosférica. Esta válvula só é fechada quando se inicia a calibração, evitando que o gás proveniente na fuga se acumule no volume.

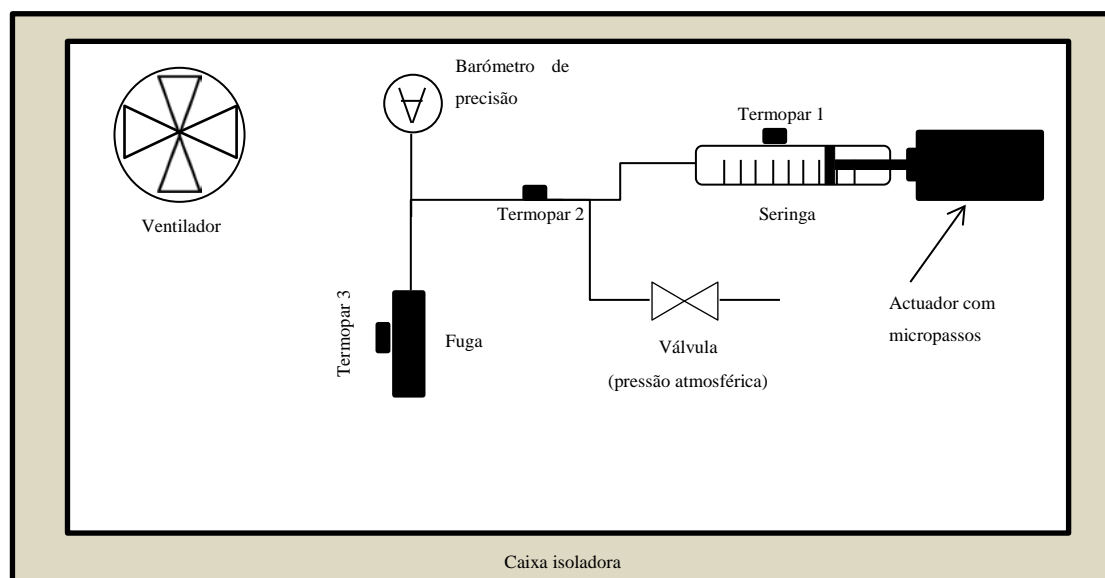


Figura 3.1 - Esquema de montagem do sistema de calibração.

### 3.3.3 Descrição e detalhes do sistema de calibração

A pressão é controlada através do deslocamento de uma seringa de 1mL da *SGE Analytical Science*. Estas seringas têm a particularidade de serem “estanques” aos gases e podem ser utilizadas para dosear gases ou líquidos (*gas tight*). A seringa encontra-se inserida num suporte que a conecta a um motor da *syringepump*, modelo NE-500.

O motor usado para actuar no êmbolo da seringa é um motor passo-a-passo, onde 1 passo corresponde a uma variação de volume bem definida (o valor da variação do volume depende da seringa usada). O motor que controla o movimento da seringa é controlado pelo computador através de um porto RS232. Para monitorizar a pressão no sistema, e garantir que esta permanece constante, utiliza-se um barómetro de exactidão Druck DPI 142 que possui uma resolução de 0,01 mbar. Desta forma, a compensação da pressão deve ser desta ordem para garantir que permaneça o mais constante possível.

Para compensar em termos de volume, uma subida de pressão de 0,01 mbar (resolução do barómetro) à pressão atmosférica, num circuito aproximadamente fechado de  $3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , a expansão deve ser aproximadamente de  $3 \times 10^{-11} \text{ m}^3$ . Ou seja, o volume correspondente a 1 passo da seringa deve ser próximo deste valor. Por este motivo escolheu-se uma seringa de 1mL que em conjunto com o actuador, gera um volume por cada passo, de  $2,795 \times 10^{-8} \text{ m}^3$  (0,02795  $\mu\text{L}$ ). A obtenção deste valor encontra-se descrita no Apêndice A.

De forma a minimizar as variações de temperatura aumentou-se a inércia térmica da seringa colocando-a dentro de um cilindro de alumínio maciço.

A temperatura interna é monitorizada durante todo o ensaio e é obtida através de três termopares do tipo K calibrados: um na fuga que se pretende calibrar, outro na seringa e um terceiro é colocado num tubo que constitui o volume de ligação dos diversos componentes.

A uniformização da temperatura é forçada através de um ventilador que se encontra numa das paredes da caixa em conjunto com uma célula de *Peltier*, que permite ajustar a temperatura dentro do sistema. Todo o sistema foi construído dentro de uma caixa para efeitos de isolamento térmico, em espuma de poliestireno extrudido da STYROFOAM.

Os diversos componentes estão ligados por tubos de 1/8" de inox, sendo o volume total entre ligações aproximadamente 3 ml.

O processo de calibração é automático e é controlado por uma interface desenvolvida em *Labview*, por M. Fortunato em colaboração com a autora desta tese. Todos os detalhes estão disponíveis num relatório separado deste manuscrito.

### 3.3.4 Estado de pré-calibração

Inicialmente o sistema de calibração está aberto para atmosfera e, conseqüentemente, a pressão no seu interior é igual à da pressão atmosférica. No estado de pré-calibração é feita uma correcção rápida à pressão actual do circuito até ser atingida pressão de calibração escolhida pelo operador (pode ou não coincidir com a pressão atmosférica). Se a pressão actual está acima da pressão de calibração é feita uma expansão rápida na seringa; se a pressão actual está abaixo da pressão de calibração é feita uma compressão rápida na seringa. Quando a pressão actual é igual ao valor da pressão de calibração escolhida, o programa avança para a parte referente à calibração da fuga.

Foram implementadas 3 velocidades de aproximação à pressão de calibração: para fugas grandes na ordem dos  $10^{-4}$  mbar.L/s deve-se usar a velocidade máxima; para fugas mais pequenas, (da ordem dos  $10^{-6}$  mbar.L/s), aconselha-se usar a velocidade mais lenta.

### 3.3.5 Histerese

Quando é feita uma compressão na seringa e em seguida pretende-se fazer uma expansão, a seringa vai apresentar uma inércia ao movimento oposto - histerese. Esta característica é importante nos casos em que a pressão actual está abaixo da pressão de calibração e neste caso, é feita uma compressão na

seringa para atingir a pressão de calibração. Após esta compressão, o sistema deve ficar pronto para iniciar a calibração, ou seja, deve poder começar a expandir lentamente. No entanto, se a histerese não for vencida, a actuação no êmbolo não vai ser imediata. Assim, sempre que é feita a aproximação à pressão de calibração por uma compressão, o programa envia em seguida no sentido oposto (expansão) um número de passos suficientes para o êmbolo vencer a histerese e ficar pronto para iniciar a calibração.

Depois de se efectuarem diversos ensaios, verificou-se que a histerese não aparenta ser um valor constante, pelo que deve ser estudada inicialmente antes da calibração. Esse valor deve ser o quanto baste (tipicamente entre 200 a 600 passos) para que a histerese seja vencida mas se a dimensão for excessivamente grande, fará com que a pressão decaia muito relativamente ao valor de teste e desta forma, é necessário aguardar algum tempo extra para que a calibração se inicie.

### 3.3.6 Condições de calibração

Devido à dependência da taxa de fuga com a pressão e temperatura, antes de iniciar uma calibração, o operador pode verificar se o sistema está nas condições ideais observando a evolução da temperatura e da pressão do sistema (Figura 3.2). Recorrendo aos parâmetros *Maximum temperature variation* e *Calibration time*, o operador pode introduzir respectivamente os valores da variação máxima admitida para a temperatura no intervalo de tempo dum ensaio típico. Quando a condição imposta for verificada, o LED *Ready to calibration* acende e o sistema está em condições de iniciar a calibração. Estes valores são calculados em função do máximo erro admissível devido à variação de temperatura durante a calibração duma fuga.

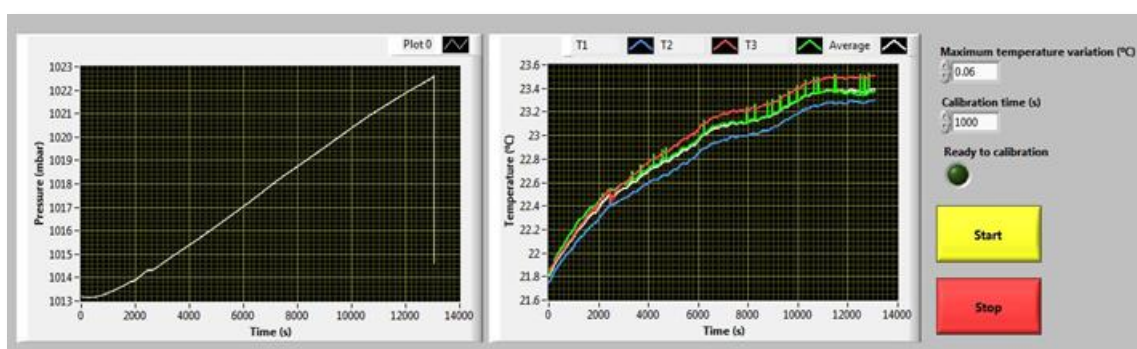


Figura 3.2 – Painel frontal para controlo da pressão e temperatura.

Se por exemplo se pretender fazer uma calibração duma fuga com valor nominal de  $3 \times 10^{-5}$  mbar.L/s em que a variação de temperatura não se reflecta mais do que 1% do valor da fuga, segue-se o seguinte raciocínio:



Inicialmente calcula-se 1% do valor nominal da fuga  $3 \times 10^{-5}$  mbar.L/s:  $3 \times 10^{-7}$  mbar.L/s;

Depois determina-se a variação de pressão referente a uma fuga de  $q_{pV} = 3 \times 10^{-7}$  mbar.L/s durante o intervalo de tempo típico para um ensaio, por exemplo 1000 s, sabendo que o volume interno do circuito é de  $3 \times 10^{-3}$  L, pela aplicação da equação 2.4, obtém-se:

$$\Delta p = \frac{1}{V} q_{pV} \Delta t = 0,1 \text{ mbar}$$

De seguida calcula-se a variação de temperatura correspondente a um  $\Delta p = 0,1$  mbar, para um volume constante, a uma pressão de calibração de 1000 mbar e temperatura 300 K:

$$\frac{p}{T} = \frac{p + \Delta p}{T + \Delta T} \Leftrightarrow \Delta T = \frac{\Delta p \cdot T}{p} = 0,03K \quad \text{equação 3.4}$$

Em conclusão, nos parâmetros *Maximum Temperature variation* e *Calibration time* devem introduzir-se os valores 0,03 e 1000 s, respectivamente, e aguardar que o LED *Ready to start* acenda antes de iniciar uma calibração.

Pode dar-se outro exemplo, considerando uma fuga de menor dimensão  $q_{pV} = 8 \times 10^{-6}$  mbar.L/s. Neste caso para que a variação de temperatura não se reflecta mais do que 1%, o  $\Delta T$  não poderia ser superior a 0,002K o que seria extremamente difícil de conseguir. Nesta situação, para fugas muito pequenas tem de se considerar admissível uma maior dependência com a temperatura; para 10% seria 0,02K; para 15% o valor era de 0,033K e para 20%  $\Delta T$  não poderia ser superior a 0,044K. De qualquer forma, cabe ao operador definir quais os parâmetros admissíveis para cada fuga individualmente.

Após o sistema estar estabilizado, deve-se ainda verificar se a fuga a calibrar está bem colocada, fechando as válvulas e observando a evolução da pressão ao longo do tempo: se a evolução da pressão for linear é um bom indicador que a fuga a calibrar está bem colocada e que não há fugas laterais no sistema.

### 3.3.7 Parâmetros de calibração

Para iniciar uma calibração o operador deverá primeiro definir os parâmetros da calibração (Figura 3.3):

- No campo *Leak File* o operador pode escolher o nome para o ficheiro de registo dos dados da calibração no *File Name*, e escrever informações relevantes sobre a fuga a calibrar no *Leak Information*. Pode também escolher a frequência com que os dados são gravados no *Register delay*;

para ensaios de pequena duração (15-20 minutos) pode gravar os dados de 10 em 10 segundos, por exemplo; para ensaios longos pode escolher gravar de 1 em 1 minuto.

- No campo *Syringe Parameters* o operador deve seleccionar a seringa usada na calibração e o número de passos para vencer a histerese.
- No campo *Calibration Parameters* deverá ser seleccionado o gás que a fuga está a debitar no campo *Gas*, e o valor de pressão que se pretende manter no interior do circuito de volume (pressão de teste) em *Calibration Pressure*.
- No campo *Calibration Controls* estão os parâmetros que actuam directamente no sistema quando uma calibração está a decorrer. Após os parâmetros estarem todos preenchidos o operador pode dar início à calibração. Em *Velocity to Reach Calibration Pressure* o operador pode escolher a velocidade de aproximação à pressão de calibração. O operador pode escolher quantos passos de seguida quer enviar ao motor para corrigir para a pressão a cada instante. Este número de passos deve ser o suficiente para corrigir imediatamente a pressão, para a pressão de calibração. Em *Step pack* define-se o número de passos enviados ao motor para cada correcção à pressão sendo este um parâmetro que pode ser alterado/ajustado no decorrer da calibração.

The image shows a software interface for calibration, divided into four main sections:

- Leak File:** Contains a 'File name' field with the text 'teste' and a 'Register delay (s)' field with the value '0'. Below these is a 'Leak Information' label and an empty text box.
- Syringe Parameters:** Contains a 'Syringe' dropdown menu set to '1 mL' and a 'Histerese (steps)' field with the value '400'.
- Calibration Parameters:** Contains a 'Gas' dropdown menu set to 'helium' and a 'Calibration Pressure (mbar)' field with the value '1013.250'.
- Calibration Controls:** Contains a 'Velocity to reach Calibration Pressure' slider set between 'slow' and 'fast', a 'Step pack' field with the value '1', a yellow 'Start Calibration' button, and a red 'Stop Calibration' button.

Figura 3.3 – Pannel frontal com os parâmetros da calibração: nome do ficheiro de dados, os parâmetros da seringa, da calibração e dos controlos dos passos.

O número de passos enviados ao motor (e tempo entre eles) para efectuar a compensação da subida de pressão gerada pela fuga, varia conforme a dimensão da fuga e poderão ser feitas algumas tentativas até se encontrar o valor ideal.

Por exemplo, para uma fuga de 3,5 g/ano ( $3 \times 10^{-5}$  mbar.L/s) os passos devem ser enviados dois a dois, com 1 segundo entre eles. Para uma fuga mais de  $7,82 \times 10^{-6}$  mbar.L/s, a compensação da pressão é efectuada, através do envio de um passo de cada vez.

### 3.3.8 Procedimento de calibração

Durante a montagem das fugas e do manuseamento do sistema deve-se evitar o aquecimento dos componentes para que a estabilização térmica do sistema fique facilitada. Por exemplo: deve efectuar-se a montagem da fuga o mais rapidamente possível; devem utilizar-se luvas evitando-se ao máximo o contacto com as fugas; deve manter-se a temperatura exterior estável (ar-condicionado a uma temperatura fixa). Durante o manuseamento das fugas (que se encontram a alta pressão), devem utilizar-se óculos e luvas para protecção.

Em seguida resume-se uma sequência típica de uma calibração:

1. Abrir as válvulas V1;
2. Ligar a fuga ao sistema;
3. Escolher todos os parâmetros de calibração;
4. Pôr a seringa na posição de mínimo volume para minimizar o volume interno de trabalho no início da calibração. Assim, o sistema responderá mais rapidamente às variações de pressão e, consequentemente, as calibrações serão mais rápidas.
5. Fechar a válvula V1;
6. Iniciar calibração pelo programa *Leak Calibration*.

Iniciada a calibração, o operador pode observar a evolução do valor da taxa de fuga, da pressão e da temperatura ao longo do tempo. O valor da taxa de fuga é apresentado em 3 unidades distintas. São também representados os valores da pressão e temperatura médios ao longo do ensaio, assim como os seus desvios padrão e máximos desvios respectivos, conforme ilustra a Figura 3.4.

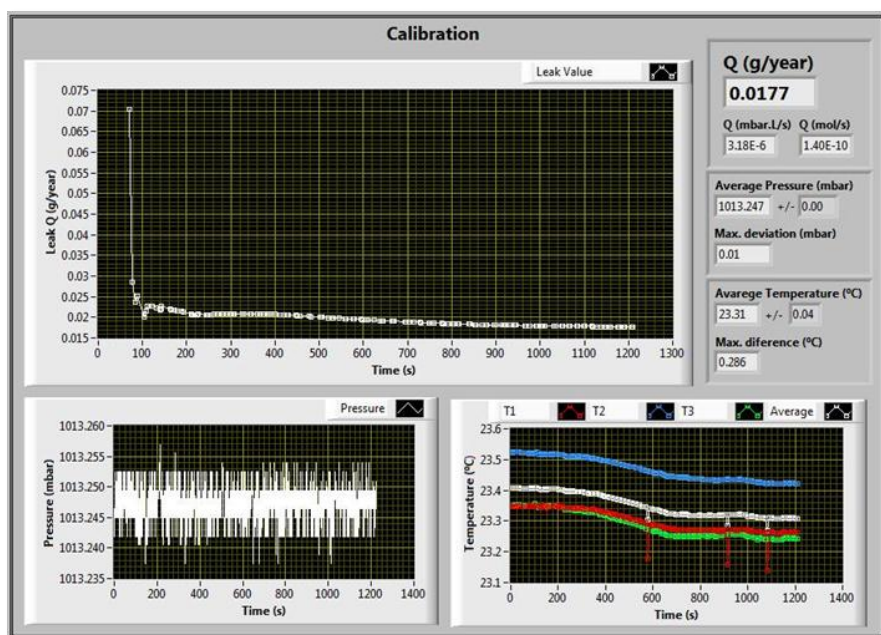


Figura 3.4 – Interface de aplicação de controlo do sistema de calibração de fugas; gráficos obtidos durante a calibração da pressão, fluxo molar e temperatura do sistema.

Na figura é possível visualizar um resultado típico de uma calibração. O gráfico superior representa o fluxo molar instantâneo que o programa calcula. Em baixo encontra-se a evolução da pressão, cuja variação é da ordem da resolução. A mesma interface disponibiliza um gráfico com as medições de temperatura nos três termopares ao longo de todo o ensaio, para se garantir que a temperatura se manteve dentro de um intervalo aceitável, como já foi referido anteriormente.

A apresentação da evolução da taxa de fuga permite ao operador determinar o período apropriado de cada calibração. Os primeiros pontos devem excluir-se na análise dos resultados, não só porque algumas perturbações típicas de quando se inicia um ensaio podem estar influenciar o comportamento da pressão (como a histerese por exemplo), mas também porque só deve considerar-se o ponto a partir do qual é atingida pela primeira vez a pressão de calibração, ou seja, quando ocorre o primeiro  $\Delta V$ . Quando se verifica que o valor de  $q$  está estável termina-se o ensaio. Por exemplo, para uma fuga de 5 g/ano, pode-se considerar estável e dar por terminada a calibração, quando durante os últimos 5 minutos do ensaio, o  $q$  obtido não variou em mais de 0,5%.

### 3.4 Cálculo de incertezas da calibração de uma fuga

Nesta secção, serão discutidas e quantificadas as incertezas referentes a uma calibração de uma fuga desconhecida.

Para uma determinada taxa de fuga desconhecida  $q_d$ , a incerteza expandida da mesma  $U$ , é obtida a partir da incerteza combinada  $U_c$ , e do coeficiente de expansão  $k$ , de acordo com o estabelecido na EA-4/02 - *Expression of the Uncertainty o Measurement in Calibration* [46].

$$U = k \times U_c \quad \text{equação 3.5}$$

A incerteza combinada é composta por 4 parcelas relacionadas com as 4 grandezas que são usadas para cálculo da taxa de fuga desconhecida (equação 3.3), juntamente com um termo que contabiliza a repetibilidade do método,  $U_{rep}$ :

$$U_c^2 = U_{p_c}^2 + U_{\Delta V}^2 + U_{\bar{T}}^2 + U_{\Delta t}^2 + U_{rep}^2 \quad \text{equação 3.6}$$

Aplicando a lei de propagação das incertezas, obtemos a seguinte expressão:

$$u_c(q_d) = \left[ \left( \frac{\partial q_d}{\partial p_c} \right)^2 \cdot u^2(p_c) + \left( \frac{\partial q_d}{\partial \Delta V} \right)^2 \cdot u^2(\Delta V) + \left( \frac{\partial q_d}{\partial \bar{T}} \right)^2 \cdot u^2(\bar{T}) + \left( \frac{\partial q_d}{\partial \Delta t} \right)^2 \cdot u^2(\Delta t) + \left( \frac{\partial q_d}{\partial rep} \right)^2 \cdot u^2(rep) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{equação 3.7}$$

Para se calcular o factor de expansão  $k$ , é necessário estimar os graus de liberdade  $\vartheta_{ef}$ , através da expressão Welch-Satterthwaite:

$$\vartheta_{ef}(q_u) = \frac{u_{q_d}^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\vartheta_i}} = \frac{u_{q_d}^4}{\frac{u_{p_c}^4}{\vartheta_{p_c}} + \frac{u_{\Delta V}^4}{\vartheta_{\Delta V}} + \frac{u_{\bar{T}}^4}{\vartheta_{\bar{T}}} + \frac{u_{\Delta t}^4}{\vartheta_{\Delta t}} + \frac{u_{rep}^4}{\vartheta_{rep}}} \quad \text{equação 3.8}$$

A incerteza de medição associada às estimativas das grandezas que a constituem é avaliada de acordo com o método de avaliação “Tipo A” ou “Tipo B” como descreve o guia *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement* – GUM [47].

Tabela 3.1 — Origem metrológica das incertezas do tipo A.

Grandeza	Origem da incerteza do tipo A associada à grandeza
$p_c$	Dispersão de leituras, resolução do barómetro de precisão.
$\bar{T}$	Dispersão de leituras, resolução dos termopares.
$\Delta V$	Dispersão de leituras.
<i>Repetibilidade</i>	Deriva da temperatura, factores mecânicos inerentes ao sistema de calibração e outros factores do método, na medição da taxa de fuga.

As incertezas do tipo A consideradas neste procedimento encontram-se descritas na Tabela 3.1. Tipicamente, são efectuadas entre 3 a 5 medidas em dias distintos para estudar a repetibilidade da fuga que se pretende calibrar.

As fontes de incerteza do Tipo B encontram-se listadas na Tabela 3.2. O relógio do computador foi sincronizado com o relógio atómico do NIST- *National Institute of Standards and Technology*. Foi verificado que o relógio do computador tinha uma incerteza relativa à incerteza total, inferior a 0,01%. Por este motivo, esta contribuição considerou-se desprezável na incerteza total.

Tabela 3.2 — Origem metrológica das incertezas do tipo B. A descrição “desprezável” na última coluna significa que a incerteza referente a esta grandeza é desprezável quando é comparada com a sua contribuição na incerteza total.

Grandeza	Origem da incerteza do tipo B associada à grandeza	Coefficiente de sensibilidade	Contribuição	Distribuição/ Graus de liberdade
$p_c$	Calibração do barómetro de precisão.	$\frac{\Delta V(t)}{R \cdot \bar{T} \cdot \Delta t}$	1,5 Pa	Normal 50
$\bar{T}$	Calibração dos termopares, estabilidade da temperatura durante a calibração, uniformidade da temperatura dentro do sistema.	$\frac{\bar{p}_c \cdot \Delta V(t)}{R \cdot \bar{T}^2 \cdot \Delta t}$	0,05 K	Normal 50
$\Delta V$	Calibração do volume.	$\frac{\bar{p}_c}{R \cdot \bar{T} \cdot \Delta t}$	$1,12 \times 10^{-9} \text{ m}^3$	Normal 50
$\Delta t$	Incerteza do cronómetro do computador.	$\frac{\bar{p}_c \cdot \Delta V(t)}{R \cdot \bar{T} \cdot \Delta t^2}$	Desprezável	-----

A incerteza referente à calibração do barômetro é da ordem da sua resolução mas como o seu coeficiente de sensibilidade é muito pequeno esta incerteza também pode ser considerada desprezável. Na mesma tabela pode verificar-se como é obtida cada contribuição para a incerteza global da calibração das fugas e um valor típico. De seguida, as estimativas referentes a cada contribuição, são explicadas detalhadamente nos pontos seguintes.

### 3.4.1 Cálculo da incerteza referente à pressão atmosférica

A incerteza da pressão atmosférica é obtida através de:

$$u_{pc}^2 = u_{calB}^2 + u_{DB}^2 + u_{RB}^2 \quad \text{equação 3.9}$$

Onde  $u_{calB}$  é a incerteza associada à calibração do barômetro,  $u_{DB}$  é a incerteza associada à dispersão de leituras ou repetibilidade e  $u_{RB}$  é a incerteza associada à resolução do equipamento.

Na Tabela 3.3 encontra-se um resumo das incertezas que contribuem para a incerteza da pressão atmosférica.

A maior contribuição para a incerteza da pressão atmosférica provém da calibração do barômetro, contudo, e como já foi referido, a contribuição total referente a esta grandeza é praticamente desprezável.

Tabela 3.3 – Incerteza da pressão atmosférica média obtida na calibração de uma fuga de hélio, com taxa de fuga de  $7,82 \times 10^{-6}$  mbar.l/s.

Fonte de incerteza	Componente da incerteza padrão $u(x_i)$ (Pa)	Distribuição	Divisor $d_i$	Coeficiente de sensibilidade $c_i$	Contribuição para a incerteza $u_i(y)$ (Pa)
Calibração do barômetro	$u(calB) = 3$	Normal	2	1	1,5
Dispersão de leituras	$u(DB) = 0,8$	Rectangular	$2\sqrt{3}$	1	$4 \times 10^{-3}$
Resolução do barômetro	$u(RB) = 1$	Rectangular	$2\sqrt{3}$	1	0,3

A componente da incerteza padrão referente à calibração do barómetro é obtida através do certificado de calibração do mesmo. O valor de 3 Pa é valor indicado no certificado para a pressão de 1000 mbar, que é a pressão de calibração, tipicamente.

### 3.4.2 Cálculo de incertezas referente à temperatura

A incerteza da temperatura média,  $u_{\bar{T}}$ , obtida durante a calibração das fugas é calculada através de:

$$u_{\bar{T}}^2 = u_{RT}^2 + u_{calT}^2 + u_{DT}^2 \quad \text{equação 3.10}$$

Onde  $u_{RT}$  é a resolução do medidor de temperatura,  $u_{calT}$  é a incerteza referente à calibração do medidor de temperatura e  $u_{DT}$  é a incerteza associada à dispersão de leituras.

Na Tabela 3.4 encontra-se um resumo das incertezas que contribuem para a incerteza da temperatura média obtida durante a calibração.

Tabela 3.4 – Componentes da incerteza de  $\bar{T}$ , temperatura média, obtida na calibração de uma fuga de hélio com taxa de fuga de  $7,82 \times 10^{-6}$  mbar.l/s.

Fonte de incerteza	Componente da incerteza padrão $u(x_i)$ (K)	Distribuição	Divisor $d_i$	Coefficiente de sensibilidade $c_i$	Contribuição para a incerteza $u_i(y)$ (K)
Resolução	$u(RT) = 0,1$	Rectangular	$2\sqrt{3}$	1	0,03
Calibração	$u(calT) = 0,1$	Normal	2	1	0,05
Dispersão de leituras	$u(DT) = 0,14$	Rectangular	$2\sqrt{3}$	1	0,02

### 3.4.3 Cálculo de incertezas referente ao volume

A incerteza do volume obtida foi de  $2,17 \times 10^{-10} \text{ m}^3$  (referente a 1000 passos). A obtenção desta contribuição encontra-se descrita em apêndice.



### 3.4.4 Exemplo prático de um balanço de incertezas da calibração de uma fuga

De forma a ilustrar um exemplo prático de um balanço de incertezas referente à calibração de uma fuga, vai descrever-se a calibração de uma fuga de R134a. Em primeiro lugar irá calcular-se a taxa de fuga com valores típicos. Depois de se efectuar a calibração, e com os valores da pressão de calibração média, volume total, tempo de ensaio e temperatura média, aplica-se a equação 3.3 para se obter o valor da taxa de fuga (neste caso,  $q_d = 1,08 \times 10^{-9}$  mol/s). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Exemplo do balanço de incertezas da calibração de uma fuga de R134a com um valor de  $1,683 \times 10^{-9}$  mol/s.

Grandeza $x_i$	Valor da grandeza	$u(x_i)$	Divisor $d$	$c_i$	$\frac{c_i u(x_i)}{d}$ (mol/s)	Incerteza relativa (%)
$p_c$ (média)	10000 Pa	1,5 Pa	$2\sqrt{3}$	$1,08 \times 10^{-14}$	$4,77 \times 10^{-15}$	0,027
$\Delta V$	$2,21 \times 10^{-8} \text{ m}^3$	$1,72 \times 10^{-10} \text{ m}^3$	$2\sqrt{3}$	0,049	$2,42 \times 10^{-12}$	13,7
$\bar{T}$	296,9 K	0,06 K	$2\sqrt{3}$	$3,65 \times 10^{-12}$	$1,67 \times 10^{-13}$	0,4
$\Delta t$	827 s	$9,6 \times 10^{-3} \text{ s}$	$2\sqrt{3}$	$1,31 \times 10^{-12}$	$3,61 \times 10^{-15}$	0,02
<i>Repetibilidade</i> (inclui deriva com a temperatura)		$5,23 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$	$2\sqrt{3}$	1	$1,51 \text{E-}11$	85,9
					<b><math>3,06 \times 10^{-11}</math></b>	
<b>Total (<math>k = 2</math>)</b>					Valor relativo =	
						<b>2,83%</b>

A calibração foi efectuada a uma pressão de calibração de 10000 Pa; o volume deslocado pela seringa durante 827 s (tempo correspondente a toda a calibração) foi  $2,21 \times 10^{-8} \text{ m}^3$  e a temperatura média registada foi 296,9 K. Os valores de cada incerteza padrão,  $u(x_i)$  são a combinação das diversas

incertezas, calculadas anteriormente (Tabela 3.3, Tabela 3.4). Os coeficientes de sensibilidade foram obtidos conforme as expressões indicadas na Tabela 3.2.

Verifica-se que as maiores contribuições estão relacionadas com a calibração do volume e com a repetibilidade da calibração da fuga, ou seja incertezas do tipo A, que são condicionadas pela fuga que se pretende calibrar e também pelo próprio sistema de calibração.

O motivo para o qual a repetibilidade é a maior contribuição para a incerteza deve-se ao facto de esta contemplar o efeito da temperatura. Os estudos da deriva e estabilidade da temperatura e respectivos impactos no valor da taxa de fuga e incertezas serão discutidos em detalhe na próxima secção

## **3.5 Resultados**

Nesta secção descrevem-se os resultados obtidos onde serão discutidas algumas considerações relativas à montagem do sistema de calibração, resultados do estudo da estabilidade da temperatura do sistema de calibração e como foi conseguida a validação do método.

### **3.5.1 Considerações sobre a montagem do sistema de calibrações**

Inicialmente, e depois de se certificar a estanquidade do circuito, verificou-se que existiam em algumas ocasiões subida de pressão (quando se testava o circuito abaixo da pressão atmosférica) ou descidas de pressão (quando se testava o circuito acima da pressão atmosférica), mesmo na ausência de fugas de teste, proporcionando a ideia da existência de fugas para o seu interior

Depois de algumas averiguações, chegou-se à conclusão que fontes de calor geravam esses fluxos virtuais. As fontes de calor eram provenientes do barómetro de exactidão e de alguns componentes electrónicos do motor. Por este motivo, decidiu-se retirar o sensor de dentro da unidade do barómetro, monta-lo directamente no sistema (e desta forma também reduzir o volume do circuito). O motor e respectivos componentes da placa de controlo, também foram reposicionados de forma a permanecerem exteriores ao sistema.

Nos ensaios preliminares, também se verificou que por vezes a seringa demorava a responder ao comando do motor. Esse facto fazia com que quando o volume fosse compensado a pressão subisse acima do que se pretendia (por vezes até 10 vezes a resolução). Desta forma, não se garantia que a calibração fosse realizada a uma pressão constante.

Na Figura 3.5(a) está ilustrado um gráfico da variação da pressão ao longo de um ensaio antes de se lubrificar o sistema mecânico que controlava a seringa e na Figura 3.5(b) encontra-se um gráfico da

pressão após lubrificar todo o sistema. São bem visíveis as diferenças encontradas no comportamento da pressão. Chegou-se à conclusão que os veios que constituem o suporte mecânico do motor associado ao deslocamento da seringa, se encontravam pouco lubrificados e desta forma, o movimento estava condicionado por um atrito estático amplificado, provocando movimentos desiguais do êmbolo, consoante passasse por uma zona mais ou menos lubrificada.

Verificou-se que a dispersão de leitura da pressão melhorou mais de 90% da mesma forma que o maior desvio da média teve um decréscimo num factor de 10.

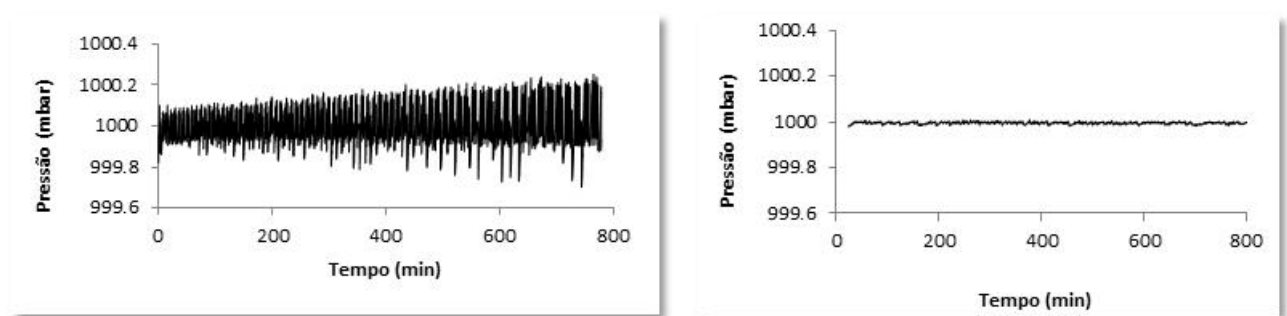


Figura 3.5(a) – Reflexo na pressão de ensaio devido à pouca lubrificação dos veios mecânicos que controlam o deslocamento da seringa. (b) – Pressão obtida num ensaio de uma calibração de uma fuga após lubrificação.

Uma das implicações resultantes desta situação é o facto de este método estar baseado num sistema onde a pressão tem de se manter constante (o que não se verificava na situação antes da lubrificação); em termos de incertezas, esta variabilidade da pressão, significaria um aumento da incerteza de 0.15% para 2,5% da incerteza total (no caso de uma calibração de uma fuga de R134a com taxa de fuga de 3,5 g/ano), ignorando a repetibilidade.

### 3.5.2 Estabilidade da temperatura

Se considerarmos desprezáveis as fugas existentes no sistema, assim como os efeitos da absorção e a variação da pressão atmosférica, a equação 3.2 demonstra claramente que o rigor na medição da taxa de fuga de um gás depende de forma considerável da estabilidade da temperatura do sistema, e, por este motivo, deve ser estimada.

O efeito global da temperatura nas medições é avaliado através do registo da pressão, quando a válvula que liga o sistema à pressão atmosférica é fechada, sem qualquer introdução de gás no volume de medição. Mais importante que a homogeneidade da temperatura no circuito de calibração é a estabilidade da temperatura no tempo. Se um dos extremos do circuito sofre uma pequena variação de

temperatura produz uma expansão ou contracção do gás no seu interior e uma variação de volume das partes metálicas do circuito que dilatam ou contraem. Isto resulta num fluxo de gás proveniente de uma zona que aquece ou um fluxo inverso se a mesma zona arrefece.

Como se referiu na secção “condições de calibração”, o sistema durante uma calibração não deve alterar a temperatura em mais de 0,03 K, em 1000 s ( $3,0 \times 10^{-5}$  K/s), para que a variação de temperatura não contribuía para uma incerteza maior do que 1% de uma fuga de  $3 \times 10^{-5}$  mbar.L/s

Antes de se iniciarem os ensaios preliminares, foi verificada a ausência de fugas no sistema, ao mesmo tempo que se estudou a estabilidade da temperatura.

O sistema foi colocado a uma pressão de 1025 mbar monitorando a pressão e a temperatura durante aproximadamente 20 horas, como ilustra a Figura 3.6. O início do ensaio ocorreu cerca das 17h30 do dia 3 de Setembro de 2012.

A pressão atmosférica exterior ao volume de medição também foi medida por um termo-higro-barómetro calibrado, e durante as 20 horas de registo, a pressão atmosférica foi aproximadamente de  $1007,3 \pm 0,6$  mbar.

Observando a figura conclui-se que as fugas existentes no volume de medição podem considerar-se desprezáveis, visto que a pressão se manteve nos  $1023,79 \pm 1,18$  mbar, valor distante da pressão atmosférica medida localmente.

Tabela 3.6 – Deriva da temperatura ao longo de 20 horas.

<b>Tempo (horas)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa de <math>\Delta T</math> (K/s)</b>	<b><math>\Delta T</math> em 1000 s K</b>
0,0	23,70	Período 1: $6,7 \times 10^{-5}$	Período 1: 0,07
2,5	23,10	Período 2: $1,1 \times 10^{-5}$	Período 2: 0,01
10,0	23,40	Período 3: $9,7 \times 10^{-6}$	Período 3: 0,01
17,5	23,15	Período 4: $4,7 \times 10^{-5}$	Período 4: 0,05
20,0	23,50		

Observando a figura verificam-se quatro períodos distintos de variação de temperatura: o primeiro ocorre do início do ensaio até às 2,5 horas (com a temperatura sempre a descer). Esta diminuição poderá estar relacionada com a hora em que todos os colaboradores do laboratório já saíram mas

também com a hora do pôr-do-sol. O segundo das 2,5 horas até às 10 horas; o terceiro das 10 horas até às 17,5 horas e finalmente o quarto das 17,5 horas até ao fim do ensaio.

O aumento de temperatura que se verifica a partir das 11h30 da manhã pode estar relacionado com a hora a partir da qual já se encontram no laboratório todos os colaboradores, provocando um aumento geral na temperatura.

Considerando que a variação da temperatura não deve exceder os 0,03K em 1000 s, não poderiam efectuar-se calibrações nos períodos entre as 0,0 e 2,5 horas e entre as 17,5 e 20 horas.

Contudo, ao considerar-se que a variação de temperatura pudesse contribuir para a incerteza até 3% do valor nominal da fuga (de uma fuga de  $3 \times 10^{-5}$  mbar.L/s), a variação de temperatura máxima admissível passaria para 0,09 K. Nesta situação, a deriva verificada nas 20 horas encontrava-se dentro do valor admissível.

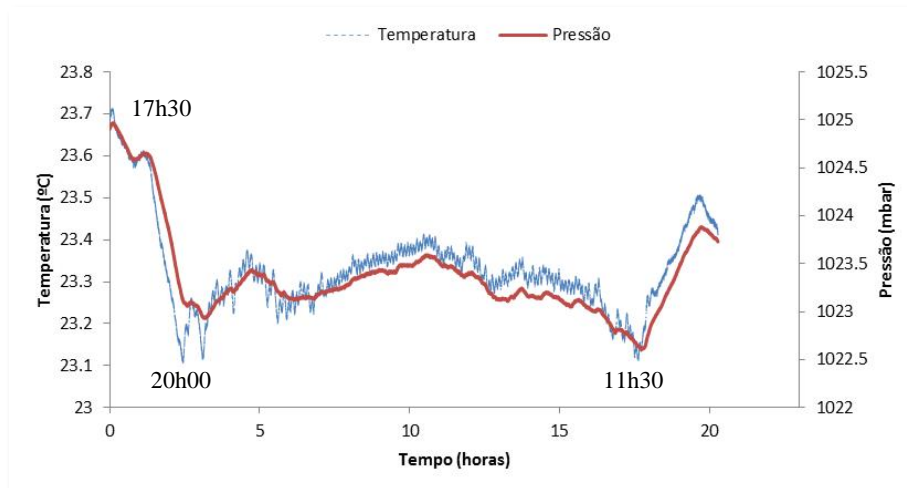


Figura 3.6 – Estabilidade da temperatura e respectiva deriva da pressão durante aproximadamente 20 horas. O ensaio foi efectuado colocando a pressão dentro do volume de medição superior à pressão atmosférica no local (1025 mbar).

De forma minimizar os efeitos da temperatura na medição dos fluxos de gás, em [20] a temperatura do sistema de calibração era controlado através de um banho. Com este sistema consegue-se em 27h uma variação de temperatura máxima de  $4,7 \times 10^{-7}$  K/s. Este valor representa uma deriva 20 vezes inferior do que deriva mais reduzida medida no sistema do Metrovac (entre as 10 e 17,5 horas). Esta deriva produz taxas de fuga na ordem de  $\pm 4 \times 10^{-13}$  mol/s, que equivale a 1% do fluxo molar mínimo ( $4 \times 10^{-11}$  mol/s), que este sistema pode medir.

No INRIM também foram efectuados estudos de estabilidade da temperatura, com e sem controlo térmico activo [21]. Depois de uma primeira fase, alteraram o sistema de forma a melhorar a compactação do mesmo com o intuito de minimizar os efeitos da temperatura.

Para além da minimização do sistema, introduziram um controlo térmico activo: todos os componentes do sistema foram inseridos em placas de alumínio que possuíam pequenos canais internos, adequados à circulação de água. A temperatura é controlada e mantida constante através de um banho.

Para um estudo de estabilidade térmica de 20 horas, verificaram que a estabilidade a longo prazo melhorou 10 vezes mais. Também apuraram esse efeito na deriva da pressão e consequentemente, os efeitos na taxa de fuga. As variações máximas observadas foram de  $1,9 \times 10^{-6}$  K/s, o que corresponde a um fluxo inferior a 1% da taxa de fuga mínima medida pelo sistema.

### 3.5.3 Caracterização do sistema de calibração

Para a caracterização do sistema de calibração foram efectuados estudos de repetibilidade. Para tal utilizaram-se duas fugas do tipo capilar de quartzo calibradas, para aplicação *sniffer*, da Inficon, ambas com reservatório, semelhantes às utilizadas pelos autores em [19], [20]. Ao assumir-se que ambas as fugas apresentam um comportamento estável, as medições repetidas das taxas de fuga, indicam qual é a repetibilidade do sistema de calibração.

Uma das fugas utilizadas foi de R134a cujo valor nominal apresentado era de 3,56 g/ano (pressão indicada =  $3,0 \pm 0,25$  bar). A segunda foi de hélio (pressão de hélio indicada =  $4,5 \pm 0,25$  bar), cujo valor nominal era de  $7,62 \times 10^{-6}$  mbar.L./s. Ambas as fugas foram ensaiadas a uma pressão de 1000,00  $\pm 0.01$  mbar.

Para caracterizar a fuga de R134a, foram efectuadas 12 medições em três dias diferentes e consecutivos. As primeiras 6 medições foram realizadas no primeiro dia, 4 ensaios no dia seguinte e no último dia efectuaram-se os dois finais. Durante todo este processo, a fuga permaneceu junto do sistema de calibração. Os resultados das 12 medições estão ilustrados na Figura 3.7.

O desvio máximo obtido foi de +4,73% e o mínimo foi de -5,76%, o que significa que todos os resultados se encontram dentro de  $\pm 6\%$ , por um período de 3 dias. Com os resultados obtidos, a taxa de fuga média foi de  $1,1 \times 10^{-9}$  mol.s<sup>-1</sup> (o que corresponde a 3,49g/ano). Cada ponto representa uma calibração, que em média teve a duração de 15 minutos e, durante este período, foram aplicados cerca de 800 de passos.

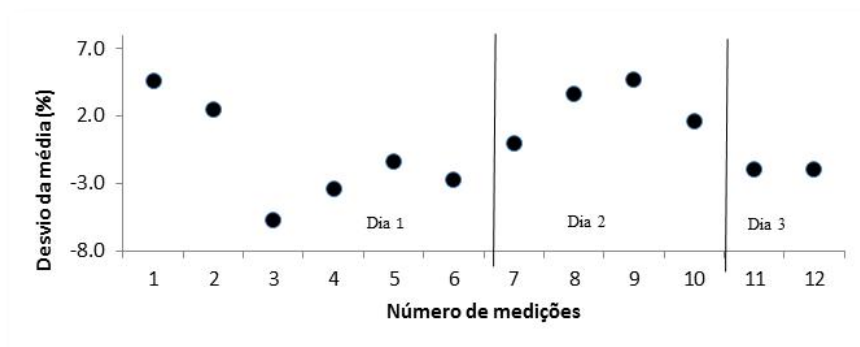


Figura 3.7 – Dispersão de leituras da fuga Inficon de R134a. O valor médio obtido foi de 3,49 g/ano

A fuga de hélio foi ensaiada 6 vezes em dois dias diferentes, com um dia de intervalo entre ensaios. As primeiras 4 medições foram realizadas no primeiro dia, depois as fugas ficaram um dia sem serem ensaiadas. Os últimos dois ensaios ocorreram no dia seguinte. Durante todo este processo, a fuga permaneceu junto do sistema de calibração. Os resultados das 6 medições estão ilustrados na Figura 3.8.

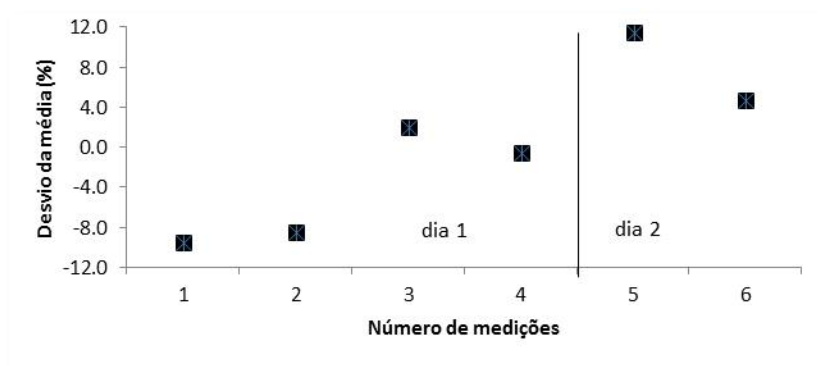


Figura 3.8 - Dispersão de leituras da fuga Inficon de hélio. O valor médio da taxa de fuga obtido foi de  $7,82 \times 10^{-6}$  mbar.ls<sup>-1</sup>.

O desvio máximo obtido foi de +11,55% e o mínimo foi de -9,43%, o que significa que todos os resultados se encontram dentro de  $\pm 12\%$ , por um período de 3 dias. Com os resultados obtidos, a taxa de fuga média foi de  $3,18 \times 10^{-10}$  mol.s<sup>-1</sup> (o que corresponde a  $7,82 \times 10^{-6}$  mbar.L/s).

Cada ponto representa uma calibração, que em média teve a duração de 2 horas, sendo que durante este período, foram aplicados em média 1000 de passos.

Esta fuga possui um fluxo molar 10 vezes inferior à fuga de R134a anteriormente referida, e por este motivo, o tempo de ensaio, deveria ser aumentado também num factor de 10 (aproximadamente 2 horas). Contudo, por se tratar de uma fuga cujo fluxo se encontra próximo do limite do sistema, o primeiro ensaio efectuado teve a duração de aproximadamente 10 horas para se verificar a estabilidade a longo prazo desta fuga. Na Figura 3.9(a) está ilustrado o seguimento de  $q$  instantâneo ao longo das 10 horas e em (b) a respectiva temperatura. Verificou-se que a deriva de temperatura (0,25 K em 6 horas) era inferior a 0,03 K (em 1000 s), porque caso contrário, o ensaio não poderia considerar-se válido.

Observando os resultados de  $q$ , e excluindo os primeiros pontos como referido anteriormente, pode-se verificar que até à primeira hora de ensaio, a medição variou na ordem de 10%. Entre a primeira e segunda hora de ensaio essa variação diminui para os 3%. Entre a segunda e terceira horas decresce mais um pouco (1,7%), sendo que a última hora tem uma variação inferior a 0,5%.

Desta forma, e tendo em conta a incerteza relativa à estabilidade da temperatura, considera-se razoável que o ensaio de uma fuga com estas dimensões seja na ordem das 2 horas, de acordo com o esperado inicialmente.

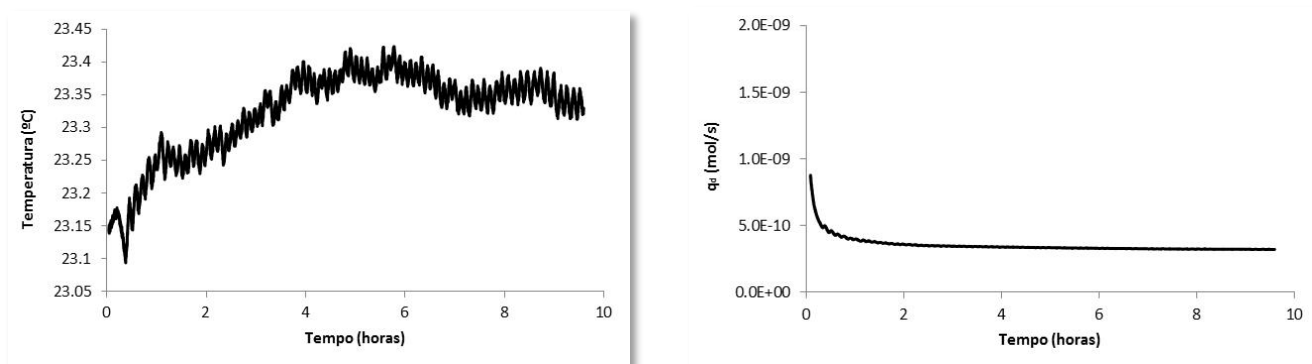


Figura 3.9 (a) -  $q$  instantâneo obtido num ensaio de aproximadamente 10 horas, da fuga Inficon de hélio de valor nominal igual a  $7,82 \times 10^{-6}$  mbar.l.s<sup>-1</sup>. Os primeiros pontos devem ser excluídos. (b) Estabilidade da temperatura durante o referido ensaio.

Na Figura 3.10 estão ilustrados os resultados obtidos das diversas calibrações para ambas as fugas. Em ambos os casos parece não existir qualquer tipo de tendência.

A dispersão obtida para a fuga de hélio é aproximadamente duas vezes superior à verificada na fuga de R134a. Apesar de não ser possível distinguir os efeitos da estabilidade da temperatura e da estabilidade da própria fuga, nas taxas de fugas obtidas, os resultados levam a crer que o factor que



mais contribui para a variabilidade dos resultados é a deriva da temperatura e não algum parâmetro intrínseco da própria fuga.

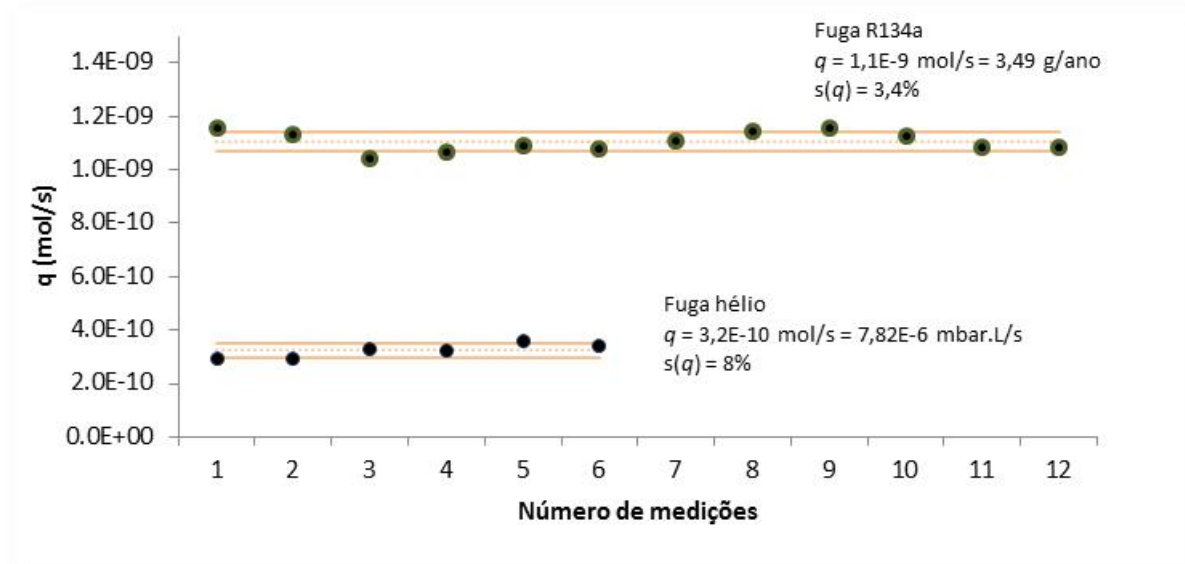


Figura 3.10 – Comparação entre as dispersões obtidas em dias distintos, para as fugas de R134a e hélio.

Para fugas de menor dimensão a deriva da temperatura terá maior influência na qualidade dos resultados. Como a taxa fuga, da fuga de hélio é inferior à da fuga de R134a, a deriva de temperatura observada reflectiu-se em maior proporção na incerteza total (e dispersão de medidas).

Depois de se estudarem as repetibilidades de cada fuga, foram efectuados os respectivos cálculos de incertezas.

A calibração da fuga de R134a obteve uma incerteza expandida de aproximadamente  $\pm 3\%$  (Tabela 3.5) e a fuga de hélio de  $\pm 7\%$ , conforme ilustrado na Tabela 3.7.

O valor da incerteza apresentado em ambos os casos é dominado pela repetibilidade do método (associado à instabilidade da temperatura). No caso da fuga de R134a essa contribuição é de aproximadamente 85,9% e 13,7% pertence à calibração do volume e o restante às outras contribuições (pressão e temperatura). Relativamente à fuga de hélio, 99,9% da incerteza é devida à repetibilidade do método sendo que as restantes componentes apresentam incertezas desprezáveis.

Tabela 3.7 – Balanço de incertezas da calibração de uma fuga de hélio de valor nominal de  $7,62 \times 10^{-6}$  mbar.L/s (equivalente a  $2,8 \times 10^{-10}$  mol/s).

Grandeza $x_i$	Valor da grandeza	$u(x_i)$	Divisor $d$	$c_i$	$\frac{c_i u(x_i)}{d}$ (mol/s)	Incerteza relativa (%)
$p_c$ (média)	99999,3 Pa	1,5 Pa	$2\sqrt{3}$	$3,1 \times 10^{-15}$	$1,4 \times 10^{-15}$	$\sim 0$
$\Delta V$	$2,73 \times 10^{-7} \text{ m}^3$	$2,17 \times 10^{-10} \text{ m}^3$	$2\sqrt{3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-14}$	$\sim 0$
$\bar{T}$	296,5 K	0,06 K	$2\sqrt{3}$	$1,1 \times 10^{-12}$	$1,8 \times 10^{-14}$	$\sim 0$
$\Delta t$	35219 s	0,17 s	$2\sqrt{3}$	$8,9 \times 10^{-15}$	$4,3 \times 10^{-16}$	$\sim 0$
<i>Repetibilidade</i> (inclui deriva com a temperatura)		$4 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$	$2\sqrt{3}$	1	$1,2 \times 10^{-11}$	99,9
					$2,3 \times 10^{-11}$	
<b>Total (<math>k = 2</math>)</b>					Valor relativo =	
					<b>7,4%</b>	

### 3.6 Validação do método

O princípio da validação de um método é que duas metodologias distintas utilizadas para uma determinada medição devem dar resultados sobrepostos.

A validação do sistema de calibração primário foi obtida pela comparação dos resultados obtidos com a utilização deste método, e com os resultados obtidos através da utilização do método gravimétrico, descrito no capítulo anterior.

Para tal, 12 fugas de R134a, foram ensaiadas com ambos os métodos a distintas temperaturas (20, 25 e 30°C).

A única diferença entre as fugas era a área de permeação: duas fugas tinham um diâmetro de permeação de 1,5mm, outra fuga possuía um diâmetro correspondente a 1,8mm, 4 fugas possuíam um diâmetro de 2,0mm, uma fuga de 2,2mm e por fim, foram fugas com diâmetros 2,5mm e 3,0mm respectivamente (duas fugas para cada diâmetro).

Na Figura 3.11 estão ilustrados os resultados obtidos com os dois métodos a uma temperatura média de 25°C (a) e 20°C (b).

Observando a figura, verifica-se que resultados obtidos com os dois métodos se encontram sobrepostos, dentro das suas incertezas.

Para a comparação (e possível validação de um método), de dois resultados obtidos em duas medições distintas, é conveniente utilizar o método do cálculo do erro normalizado  $En$ .

O erro normalizado é calculado através de [48]:

$$En = \frac{|q_2 - q_1|}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}} \quad \text{equação 3.11}$$

Onde  $q_1$  é o valor de fluxo molar obtido pelo método gravimétrico,  $q_2$  é o valor de fluxo molar obtido pelo método  $p\Delta V$ ,  $U_1$  é a incerteza associada à calibração pelo método gravimétrico e  $U_2$  é a incerteza associada à calibração pelo método  $p\Delta V$ .

Uma vez definido o erro normalizado, o seu resultado satisfatório evidencia a compatibilidade dos valores comparados, dentro das suas incertezas. Assim sendo, o resultado será tomado como satisfatório (ou não) quando:

$$|En| \leq 1, \text{ resultado satisfatório}$$

$$|En| > 1, \text{ resultado insatisfatório}$$

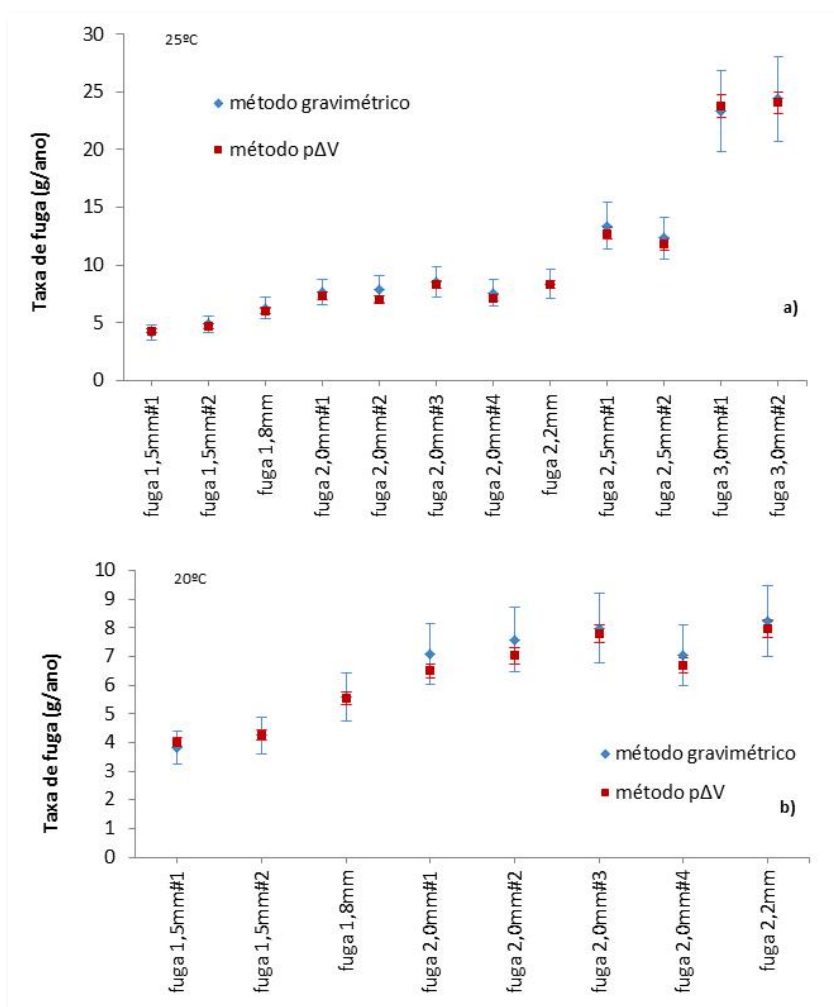


Figura 3.11– (a) Comparação dos resultados obtidos, com os métodos gravimétrico e método primário  $p\Delta V$ , das calibrações das 12 fugas de R134a para 25°C e (b) para 20°C.

Na Tabela 3.8 estão indicados os resultados dos erros normalizados calculados para todas as fugas de R134a, calibradas a 20°C (por lapso, as 4 fugas cujo o diâmetro era de 2,5 mm e 3,0mm não foram testadas a 20°C) e 25°C, considerando que a incerteza referente à calibração pelo método gravimétrico é de 15% (*vide* capítulo 2) e a incerteza pelo método de variação de volume a pressão constante é de 3%.

Observando estes resultados verifica-se que o erro normalizado obtido para todas as fugas de R134 é inferior a 1, para as temperaturas de 20°C e 25°C.

Tabela 3.8– Erro normalizado, das 12 fugas de R134a a 20°C e 25°C, considerando a incerteza do método gravimétrico igual a 15% e a incerteza do método  $p\Delta V$  igual a 3%.

	Temperatura 20°C			Temperatura 25°C		
	Método gravimétrico (g/ano)	Método $p\Delta V$ (g/ano)	En	Método gravimétrico (g/ano)	Método $p\Delta V$ (g/ano)	En
<i>Fuga 1,5mm#1</i>	3.81	4.01	0.36	4.14	4.26	0.19
<i>Fuga 1,5mm#2</i>	4.26	4.26	0.01	4.87	4.70	0.23
<i>Fuga 1,8mm</i>	5.60	5.53	0.08	6.26	6.06	0.22
<i>Fuga 2,0mm#1</i>	7.10	6.50	0.55	7.64	7.32	0.28
<i>Fuga 2,0mm#2</i>	7.59	7.04	0.48	7.92	6.99	0.77
<i>Fuga 2,0mm#3</i>	8.00	7.79	0.17	8.54	8.33	0.16
<i>Fuga 2,0mm#4</i>	7.06	6.69	0.35	7.59	7.14	0.39
<i>Fuga 2,2mm</i>	8.23	7.99	0.20	8.35	8.33	0.02
<i>Fuga 2,5mm#1</i>	-	-	-	13.39	12.74	0.32
<i>Fuga 2,5mm#2</i>	-	-	-	12.31	11.77	0.29
<i>Fuga 3,0mm#1</i>	-	-	-	23.37	23.75	0.11
<i>Fuga 3,0mm#2</i>	-	-	-	24.39	24.05	0.09

Obteve-se uma evidência adicional para validação ao calcular-se o erro normalizado utilizando os valores das calibrações referidas anteriormente para a caracterização do sistema (*Inficon*), juntamente com os valores nominais que vinham indicados de fábrica em cada fuga. Na Tabela 3.9 encontram-se os dados utilizados para o cálculo erro normalizado e os respectivos resultados.

Na ausência da informação respectiva à incerteza com que o valor nominal indicado na fuga teria obtido de fábrica, calculou-se o erro normalizado considerando a pior situação, ou seja, considerando a incerteza igual a zero.

Mais uma vez, observando os erros normalizados obtidos verifica-se a compatibilidade dos valores comparados, dentro das suas incertezas sendo uma indicação conclusiva do correcto funcionamento do sistema.

Tabela 3.9 – Dados e resultados do cálculo do erro normalizado para as fugas de R134a e de hélio.

<i>Fuga de R134a</i>				<i>Fuga hélio</i>			
Metrovac		Fabricante		Metrovac		Fabricante	
$q_1$	$U_1$	$q_2$	$U_2$	$q_1$	$U_1$	$q_2$	$U_2$
3,49 g/ano	3%	3,56 g/ano	0%	$7,82 \times 10^{-6}$ mbar.l.s <sup>-1</sup>	7%	$7,62 \times 10^{-6}$ mbar.l.s <sup>-1</sup>	0%
<b><i>En</i> = 0,67</b>				<b><i>En</i> = 0,37</b>			

### 3.7 Trabalho futuro

Sugere-se que como trabalho futuro, seja integrado um sistema de controlo de temperatura, que incorpore, por exemplo, um banho de água, tal como foi realizado por outros autores com sistemas similares. Esta medida fará com que se minimize a deriva da temperatura e consequente melhoria da incerteza total da calibração

Para uma validação final desta metodologia, também se sugere uma participação num ensaio bilateral semelhante por exemplo, aos publicados em [49] e [50].

### 3.8 Conclusões

Foi concebido e construído um sistema de calibração primário para medir fluxos com entrega à pressão atmosférica. Baseia-se no método  $p\Delta V$ , e pode ser aplicado a fugas de qualquer gás, cujo fluxo molar se encontre entre  $7,5 \times 10^{-11}$  mol/s e  $2,5 \times 10^{-8}$  mol/s. A incerteza máxima é de 10% no limite inferior do intervalo referido. A maior contribuição para a incerteza provem da instabilidade da temperatura dentro do sistema e da calibração do volume do passo. Esta incerteza apresentada é superior ao atingido por outros autores referidos neste capítulo. Contudo, a melhor incerteza obtida pelo sistema desenvolvido deverá melhorar significativamente com a incorporação do sistema de controlo térmico.

Comparativamente aos outros sistemas discutidos neste capítulo, o método apresentado possui algumas vantagens. Por exemplo, é possível escolher qual a pressão a que se pretende efectuar a calibração ao contrário dos restantes autores que efectuem as calibrações à pressão atmosférica no local.

A validação do método foi conseguida através da comparação com os resultados obtidos pelo método gravimétrico. Foram calibradas 12 fugas de R134a com valores entre 2 e 30 g/ano. Observando os erros normalizados para as temperaturas de 20°C e 25°C, verifica-se na totalidade das fugas, a compatibilidade dos valores comparados, dentro das suas incertezas sendo uma indicação conclusiva do correcto funcionamento do sistema.

Espera-se que este padrão possa ser utilizado para a calibração de outras fugas e além disso prevê-se a sua acreditação no âmbito da NP EN ISO/IEC 17025 [51].





---

## **CAPÍTULO 4.    Concepção de microfluxos: construção e caracterização de fugas de R134a**

---

### **4.1 Introdução**

A qualificação dos detectores de fugas requer a existência de medidas materializadas de microfluxos, designados de “fugas de referência”.

Embora seja fácil encontrar fugas de referência de hélio no mercado, o mesmo não acontece para outros gases como os indicados na Tabela 4.1.

São estas fugas de referência que permitem a realização de ensaios dos detectores. Por este motivo a sua estabilidade é um factor crítico e que deve ser determinado.

Neste capítulo descreve-se o projecto e a caracterização de fugas de permeação de R134a para possível utilização como padrões na caracterização e verificação de detectores de fugas. Foi escolhido o R134a não só pela sua utilização frequente em diversas aplicações (em detrimento de outros HFC's) [52], [53], [54], mas também porque é o gás frigorigéneo utilizado na caracterização e verificação de sensibilidade dos detectores de fugas segundo a norma EN 14624:2012 [24]. Contudo, partindo do mesmo princípio de concepção considera-se possível a produção de fugas de outros gases frigorigéneos como os apresentados na Tabela 4.1

Tabela 4.1 HFCs disponíveis na indústria utilizados na substituição dos CFCs e HCFCs [55].

<i>Gás frigorígeno</i>		Formula
Nomenclatura	Nº	química
Difluorometano	R32	$\text{CH}_2\text{F}_2$
Diclorotrifluoretano	R123	$\text{CHCl}_2\text{CF}_3$
2-Cloro-1,1,1,2- Tetrafluoroetano	R124	$\text{CHClF}_2\text{CF}_3$
Pentafluoroetano	R125	$\text{CHF}_2\text{CF}_3$
1,1,1,2-Tetrafluoroetano	R134a	$\text{CH}_2\text{FCF}_3$
1,1,1,2-Tetrafluoroetano	R143a	$\text{CH}_3\text{CF}_3$
1,1-Difluoroetano	R152a	$\text{CHF}_2\text{CH}_3$

Neste capítulo, será apresentada uma revisão na literatura referente às fugas de referência existentes e respectivas características. No entanto, as fugas de permeação serão descritas de uma forma mais detalhada porque são o tema central deste capítulo.

Depois da revisão da literatura, irá descrever-se o projecto de construção das referidas fugas. Nesta secção os diversos componentes que constituem a fuga serão descritos em detalhe, nomeadamente a escolha e caracterização do elemento de permeação. Finalmente apresentam-se os resultados referentes a diversas fugas que foram construídas. Mediu-se a sua dependência da temperatura para se qualificar a introdução de correcções a outras temperaturas. Neste capítulo estão desenvolvidos os resultados apresentados na conferência “12th European Vacuum Conference”, em 2012 [56].

## 4.2 Classificação das fugas de referência

As fugas de referência são geradores de um fluxo constante. Tipicamente, este tipo de fugas é utilizado para verificação da sensibilidade dos detectores de fugas e para calibração da sua escala. Estas fugas também são utilizadas para medir a velocidade de bombeamento de bombas de vácuo e para calibrar medidores de pressão.

As fugas de referência podem ser divididas em duas categorias distintas:

- (1) Fugas com reservatório que contêm o seu próprio gás e

(2) Fugas sem reservatório, ou seja, o gás de referência é adicionado durante o ensaio. Os utilizadores deste tipo de fugas devem fornecer o gás a uma concentração, pureza e pressão conhecidas. Na Figura 4.1 está ilustrado um esquema com a classificação das fugas de referência

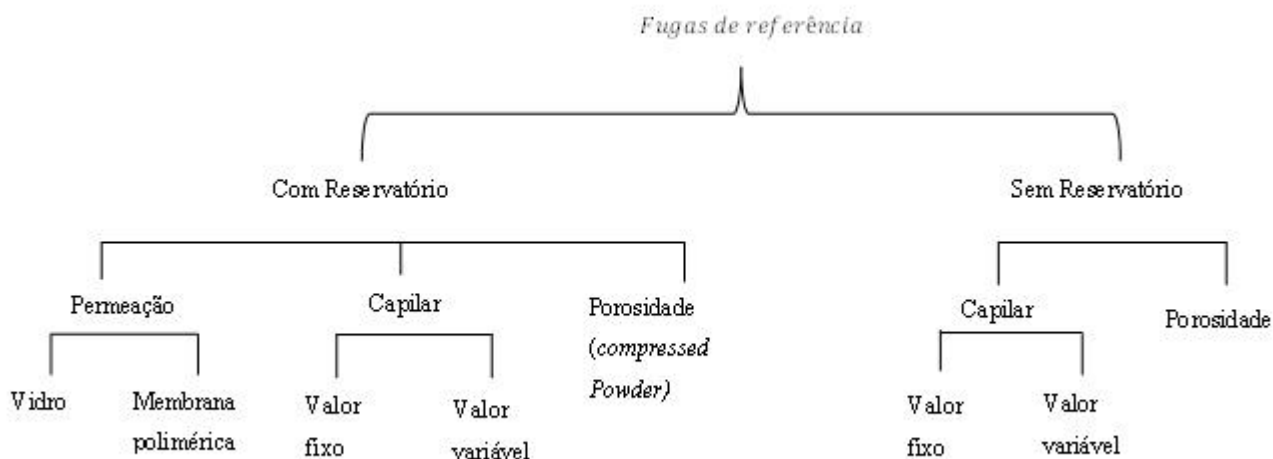


Figura 4.1 Categorias de fugas de referência utilizadas tipicamente [9].

Conforme ilustra a Figura 4.1, as fugas com e sem reservatório, podem ser agrupadas em duas ou três categorias distintas:

- (1) Fugas de permeação - fugas que dependem da permeabilidade de um determinado material a um certo gás;
- (2) Fugas de capilar - fugas por orifícios que permitem a passagem de gás na existência de um diferencial de pressão;
- (3) Fugas de porosidade. Este tipo de fugas não é tão comum como as anteriores. Consistem de uma peça metálica, de cerâmica ou de vidro que contém poros extremamente finos. A maior vantagem deste tipo de fugas é que o fluxo do gás que passa pelos poros é do tipo molecular. Desta forma, a modificação da taxa de fuga resultante da alteração do gás pode ser calculado através da teoria cinética dos gases.

De seguida, descrevem-se os princípios e constituintes das fugas de capilar e de permeação, as fugas mais comuns, assim como as vantagens e desvantagens. Apresentam-se ainda exemplos de fugas de cada categoria.

### 4.2.1 Fugas de capilar

Estas fugas são compostas por uma peça de metal ou de vidro fixada numa estrutura metálica, com um orifício. O gás flui pelo orifício com uma determinada taxa de fuga assim que se encontra sujeita a um diferencial de pressão. As fugas de capilar ou orifício encontram-se disponíveis em duas versões distintas: fugas com taxa de fuga fixa ou variável.

Têm uma resposta linear com a pressão nas fugas de fluxos reduzidos (até  $1 \times 10^{-9}$  Pa.m<sup>3</sup>/s); para fugas de maiores dimensões ( $5 \times 10^{-4}$  Pa.m<sup>3</sup>/s), o fluxo tem uma resposta que é proporcional à raiz quadrada da pressão.

Na Tabela 4.2 apresentam-se algumas das principais vantagens e desvantagens deste tipo de fuga [57].

Tabela 4.2 – Vantagens e desvantagens das fugas de capilar.

Vantagens
Permitem um intervalo de fluxos considerável através da variação dimensional do capilar e do diferencial de pressão. Para este tipo de fugas, a temperatura não é um factor preponderante na variação do fluxo.
São robustas podendo suportar diferenciais de pressão até 10 MPa (100 atm);
Possuem coeficientes de temperatura relativamente baixos (inferior a 1°C).
Desvantagens
Podem ocorrer alterações na taxa de fuga devido a algum tipo de bloqueio parcial do capilar; Devido à sua constituição, esta fuga tem uma tendência elevada para entupir e por isso, o gás utilizado deve estar livre de partículas e/ou impurezas.
São propícias ao entupimento por pequenos sólidos ou pela condensação de vapores.

### Exemplos de fugas de capilar

#### Fugas de orifício com taxa de fuga fixa

As fugas de capilar são construídas através de tubos de vidro de espessuras muito reduzidas ou de tubos metálicos finos esmagados. Este tipo de fugas podem ser produzidas para debitarem taxas de fuga mais elevadas, até  $10^{-8}$  Pa.m<sup>3</sup>/s tipicamente. Embora possam ser construídas para debitarem taxas de fuga ainda mais reduzidas, tornam-se muito difíceis de manipular devido à grande probabilidade de

entupimento. As fugas de capilar podem ser calibradas para débito de um gás ou uma variedade de gases. Estas fugas podem existir com ou sem reservatório.

As fugas de capilar de gases com taxas de fuga fixas mais indicadas na literatura, são as de *Inficon*, a maior parte das vezes utilizadas na caracterização de sistemas de calibração primários já referidos anteriormente. São utilizadas pela sua conhecida estabilidade temporal [20], [21], [22], [25].

#### Fugas de orifício de gases frigoríficos com taxa de fuga variável

Na Figura 4.2 está ilustrada uma fuga de gases frigoríficos com taxa de fuga variável que se encontra disponível num intervalo entre  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/s até  $10^{-8}$  Pa.m<sup>3</sup>/s. Este tipo de fugas contém um reservatório com o componente, como o R134a, (em estado líquido). Uma parte desse composto passa através de uma válvula para outro reservatório mas em forma de vapor. A esse reservatório encontram-se ligados um tubo capilar e um manómetro. A taxa de fuga proveniente do capilar é dependente da pressão a que se encontra o vapor da espécie.

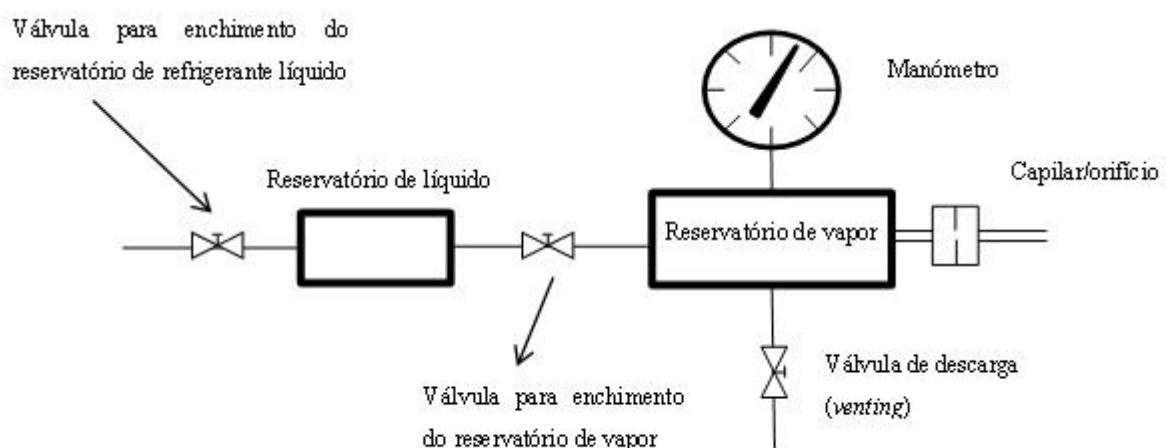
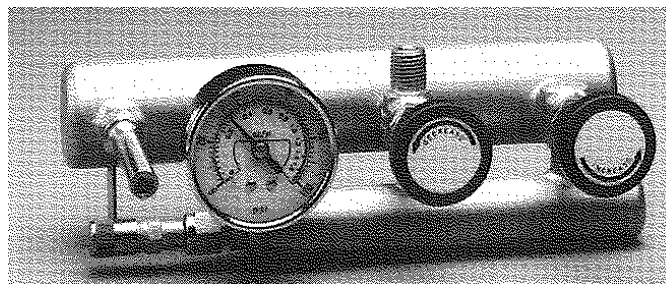


Figura 4.2 – Fuga de gás frigorífico de capilar de taxa de fuga variável.

### 4.2.2 Fugas de permeação

As fugas de permeação usam o princípio da difusão de um gás através de uma membrana (seja vidro, polímeros, etc.). O gás permeia pela membrana, da zona de alta concentração para a baixa, no exterior. Nesta situação, o fluxo é regido pela permeabilidade da parede. A maior vantagem deste tipo de fugas está nos fluxos ultra baixos que conseguem gerar (até  $10^{-11}$  Pa.m<sup>3</sup>/s).

Na Tabela 4.3 apresentam-se algumas das principais vantagens e desvantagens deste tipo de fuga.

Tabela 4.3 - Vantagens e desvantagens das fugas de permeação

Vantagens
Nunca entopem.
A composição do material e dimensão da membrana, assim como o diferencial de pressão, permitem a obtenção de variadas taxas de fuga. Os coeficientes de temperatura das fugas de permeação são bastante elevados fornecendo meios adicionais para extensão do intervalo de taxa de fuga, quando os restantes parâmetros são fixados ou limitados.
Conseguem-se fugas com fluxos ultra baixos.
Estas fugas são geralmente mais estáveis em relação às que não possuem reservatórios fechados.
Normalmente têm uma resposta linear com a respectiva pressão de gás no reservatório;
Desvantagens
Pode ocorrer uma alteração da taxa de fuga devido a microfissuras que surjam no vidro.
Só podem ser feitas com gases que permeiam por uma determinada parede ou membrana.
Possuem uma dependência com a temperatura considerável (superior a 1°C)

## Exemplos de fugas de permeação

### Fuga de permeação a hélio

Na Figura 4.3 está ilustrada uma fuga de permeação a hélio comum. Esta fuga consiste num reservatório metálico preenchido com hélio, em que numa das extremidades se encontra uma membrana de vidro permeável ao gás. O hélio difunde-se pelo vidro a uma determinada taxa. A fuga pode incluir duas válvulas: uma delas utiliza-se para reenchimento do gás e outra para isolar a fuga do sistema onde se encontra inserida. Contudo, esta válvula não deve permanecer muito tempo fechada para evitar a acumulação de gás e desta forma alterar a estabilidade da fuga. As propriedades e estabilidade das fugas de permeação de hélio foram avaliadas pelo NIST já que mais de 92% das fugas calibradas por esta entidade são desta tipologia [58].

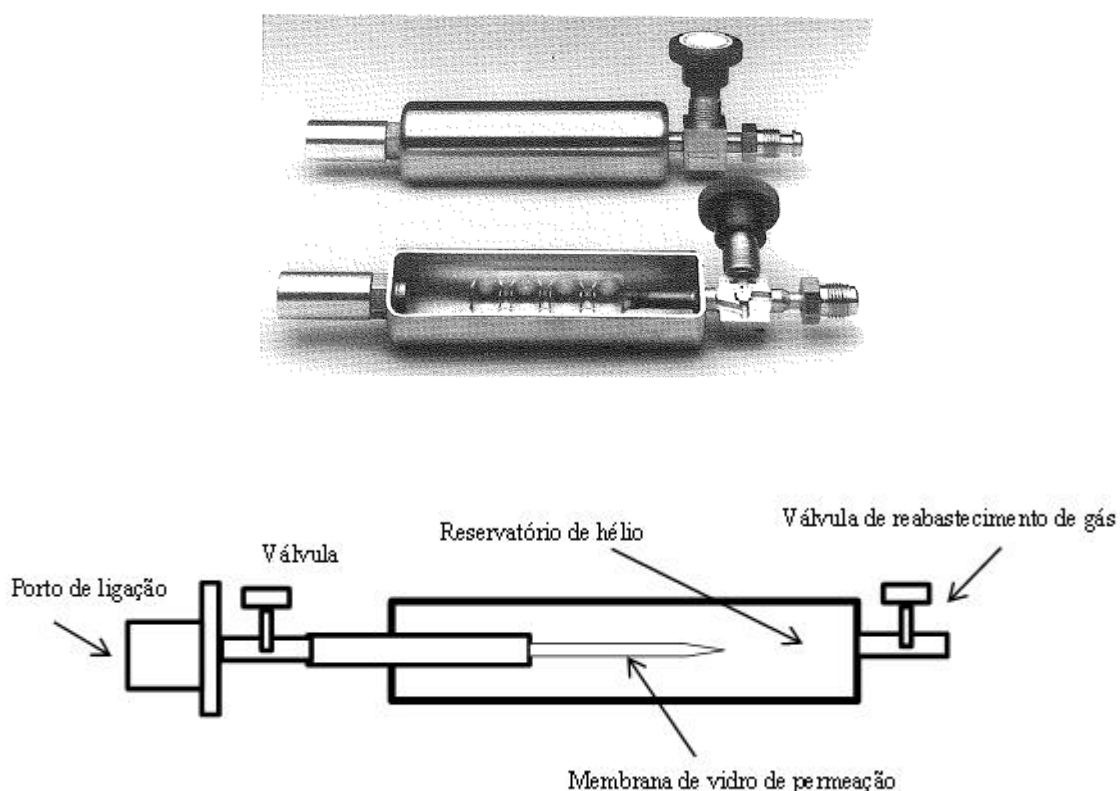


Figura 4.3 – Fuga de permeação a hélio de membrana de vidro, com reservatório incorporado.

A maior parte das fugas de permeação existentes no mercado são construídas para debitarem em vácuo, contudo também existem fugas de permeação para débito à atmosfera (fugas para *sniffer* já referidas anteriormente).

A constituição destas fugas para gases frigorigéneos difere em relação às fugas de hélio ou outros gases não condensáveis. Neste caso, a fuga é composta por um frasco com a espécie pretendida (por exemplo o R134a) e no topo do frasco encontra-se uma membrana (elemento de permeação) por onde o gás permeia. A taxa de fuga depende do coeficiente de permeabilidade da membrana ao gás, da área de exposição, da espessura da membrana e do gradiente de pressão. Existem poucas fugas deste tipo no mercado e as que existem costumam ser muitas vezes constituídas de misturas de diferentes espécies e portanto a sua qualidade é um pouco dúbia. Além disso, a informação sobre este tipo de fugas na literatura é praticamente inexistente.

A maior diferença deste tipo de fugas de permeação de gases frigorigéneos para as de gases não condensáveis deve-se ao facto de coexistirem duas fases da espécie (vapor e líquido) dentro do reservatório. Na Figura 4.4 ilustra-se a curva de saturação do R134a em função da temperatura e da pressão (valores obtidos pelo *website* do NIST) [59]. Como se pode verificar, à temperatura ambiente (tipicamente 23°C), a pressão do R134a é de aproximadamente 5 bar ao contrário das dezenas de bar a que se costumam encher os reservatórios das fugas de hélio.

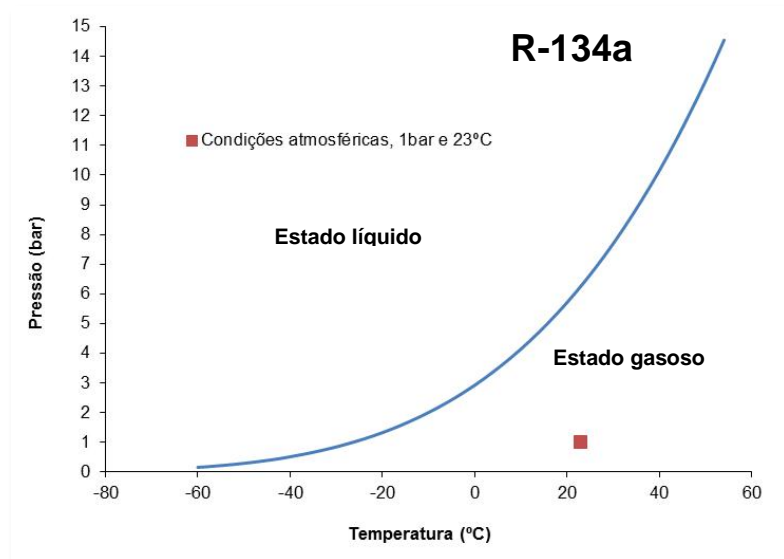


Figura 4.4 – Curva da pressão de vapor do R134a em função da pressão e temperatura [59].



### 4.3 Projecto de fugas de referência de permeação de R134a

O R134a é o gás frigorigéneo utilizado na caracterização de detectores de fugas segundo a norma EN 14624:2012. Nesta norma, refere-se que as fugas calibradas deste gás não devem exceder uma incerteza de 15%.

Para determinar o limite de detecção são utilizadas fugas com taxas de 3, 5 e 10g/ano. Contudo, podem ser necessárias fugas de 50g/ano para estudar o tempo de recuperação do detector de fugas.

Nesta secção pretende-se descrever como foram concebidas e construídas fugas de R134a para possível utilização como padrões de caracterização de detectores de fugas. Inicialmente vão descrever-se os constituintes e respectiva caracterização dos diversos componentes de uma fuga dando particular enfase, à caracterização do elemento de permeação. De seguida descreve-se como é feito o enchimento dos frascos com o R134a e finalmente apresentam-se os resultados de diversas fugas construídas.

A escolha dos parâmetros para a concepção da fuga de permeação partiu dos seguintes objectivos pretendidos: ter uma taxa de fuga de 5 g/ano, ser facilmente transportável, produção fácil e custo de produção dentro dos valores de outras fugas disponíveis no mercado, possuir boa estabilidade temporal e finalmente, a fuga deveria possuir uma robustez e duração admissíveis.

Para se atingirem os objectivos propostos, os constituintes da fuga tinham de ser definidos:

- Tipo de reservatório;
- Elemento de permeação;
- Elemento de vedação;
- Tipo de tampa (fecho do frasco);
- Definição da área de permeação.

O reservatório seria um frasco de vidro temperado roscado ou não, uma tampa (que poderia ser de rosca ou do tipo cápsula), em que no seu interior seria colocada uma membrana de permeação e, algum tipo de anilhas que poderiam ser necessárias para vedar convenientemente o frasco de modo a não ocorrerem fugas laterais. As anilhas e a tampa teriam um furo central, com um diâmetro definido, que determinaria a área exposta da membrana de permeação e consequentemente a taxa de fuga. Na Figura 4.5 estão ilustrados os diversos componentes que se pretendem definir para a construção da fuga.

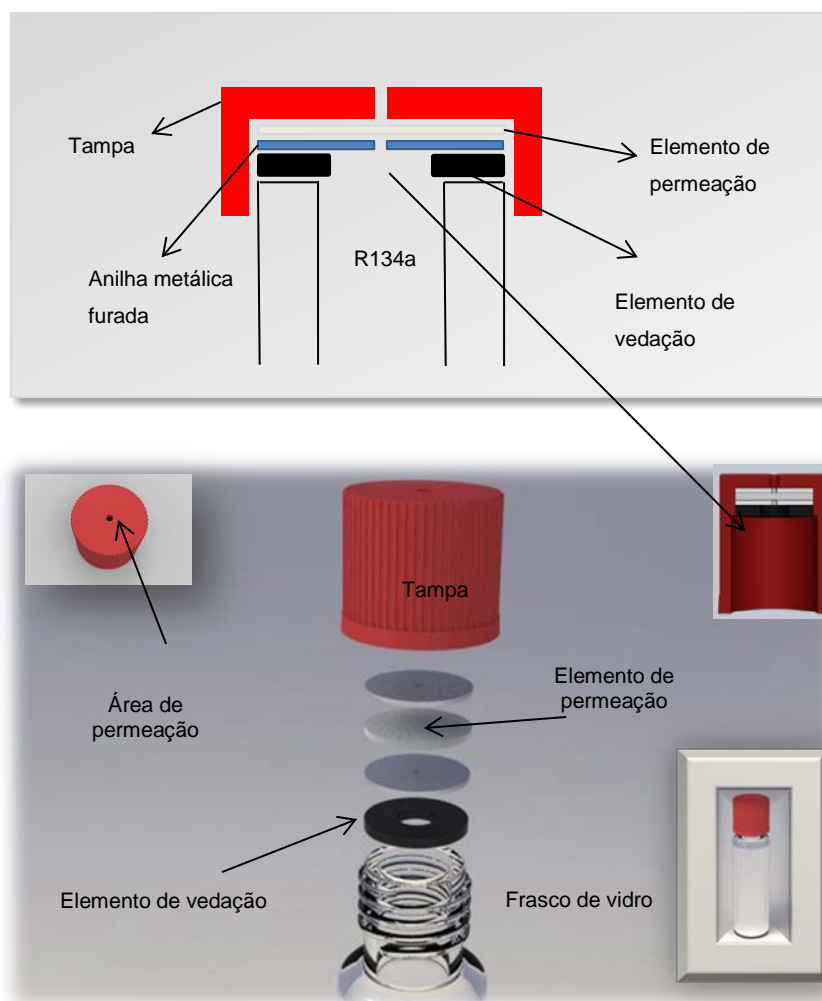


Figura 4.5 – Constituintes das fugas de permeação de R134a.

A taxa de fuga, no caso de uma fuga de permeação, é descrita pela equação:

$$q_n = \frac{Pe \cdot A \cdot \Delta p}{d} \quad \text{equação 4.1}$$

Onde  $q_n$  é a taxa de fuga em  $\text{mol/s}$ ,  $Pe$  é o coeficiente de permeabilidade da membrana de permeação em  $\text{mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$ ,  $A$  é a área de permeação em  $\text{m}^2$ ,  $\Delta p$  é o gradiente de pressão entre a pressão interna da fuga e a exterior (pressão atmosférica) em  $\text{Pa}$  e  $d$  é a espessura da membrana de permeação em  $\text{m}$ .

Dezenas de frascos foram testados, constituídos por diferentes tipos de vidros, dimensões e gargalos. Os ensaios preliminares revelaram que alguns tipos de frascos não suportavam a diferença de pressão (dentro do frasco a pressão, em condições atmosféricas normais era de aproximadamente 5 bar);

também a dimensão do frasco era relevante pois um frasco muito pequeno implicaria uma baixa durabilidade da fuga ao mesmo tempo que dificultaria o manuseamento dos seus constituintes. Contudo, o tipo de gargalo, e consequentemente o tipo de vedação, revelou-se a característica chave na escolha dos frascos. Foram adquiridos alguns frascos com e sem rosca para se efectuarem os ensaios preliminares. Os frascos sem rosca eram fechados através da utilização de um encapsulador manual adquirido para o efeito; por outro lado, os roscados eram encerrados à mão. O encerramento dos frascos utilizando o encapsulador verificou-se pouco atractivo não só porque a sua utilização se revelou pouco prática mas também por produzirem, na maior parte dos casos, fugas laterais.

Estes ensaios preliminares levaram à escolha de frascos de vidro de pirex reforçado com capacidade de 20 ml com gargalo roscado. Depois da selecção do frasco, foi necessário definir os restantes constituintes da fuga.

As variáveis da equação 4.1 seriam inicialmente dimensionadas para uma taxa de fuga de 5g/ano e quando fosse atingido esse objectivo, applicava-se para as restantes fugas com as taxas desejadas.

A pressão interna do frasco só depende da temperatura a que a fuga se encontra (Figura 4.4). Se considerarmos que a fuga está tipicamente a 23°C, (o que corresponde a uma pressão interna de 5 bar), que a pressão atmosférica no local é de tipicamente 1000 mbar, então o  $\Delta p$  será na ordem de 4 bar. A área de permeação é definida pelo furo do frasco; determinou-se que o frasco deveria possuir um furo de diâmetro de entre os 0,5 e os 5 mm. As membranas disponíveis no laboratório e que pudessem ser utilizadas tinham espessuras entre os 0,3 e os 2 mm, contudo o coeficiente de permeabilidade a este gás era desconhecido e não foi encontrado na literatura. Considerando estas variáveis, era necessário encontrar uma membrana cujo coeficiente de permeabilidade permitisse a construção de uma fuga com taxas dentro do intervalo pretendido.

#### **4.3.1 Determinação do coeficiente de permeabilidade da membrana de permeação**

Foi verificado na literatura a existência de estudos de permeabilidade de membranas e cujo coeficiente de permeabilidade tivesse sido determinado de forma a auxiliar a selecção do elemento de permeação, a utilizar na concepção das fugas.

Consequentemente e na ausência deste tipo de informação foram efectuados ensaios a diversas membranas para se determinar o respectivo coeficiente.

Foi utilizado um sistema de medição de microfluxos já descrito no capítulo 2 (Determinação da permeabilidade de membranas pelo método  $V\Delta p$ ). Na Figura 4.6 encontra-se ilustrado um esquema de montagem para determinar o coeficiente de permeabilidade ao R134a das diversas membranas.

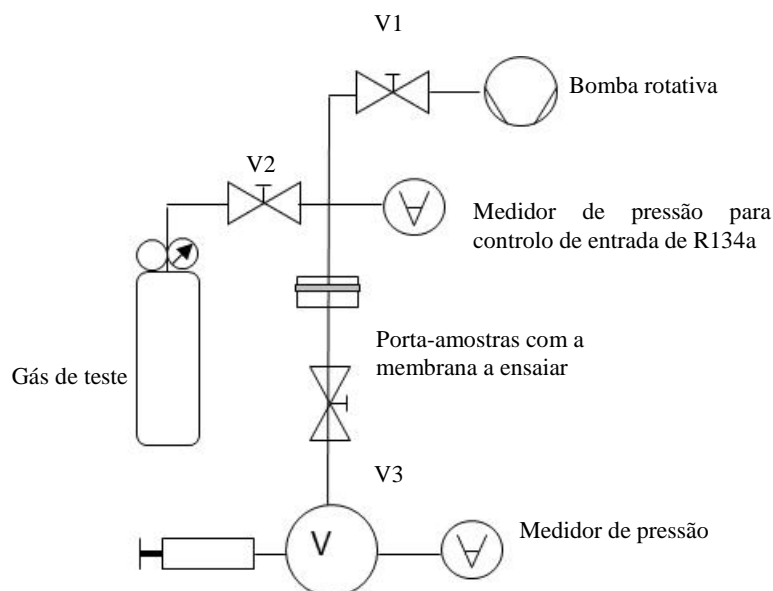


Figura 4.6 – Esquema de montagem de medição de microfluxos, utilizando o método de subida de pressão, para determinação do coeficiente de permeabilidade ao R134a de membranas.

As membranas de teste foram colocadas num porta-amostras que foi construído especialmente para o efeito. As amostras eram colocadas entre dois discos de inox, que vedavam por o-ring através de aperto. No interior do porta-amostras existiam pequenos canais que permitiam a passagem de um fluido de refrigeração que se encontrava ligado a um banho de água, proporcionando uma estabilidade térmica superior. As membranas de teste foram cortadas com um diâmetro de 6,2 cm. Contudo, o diâmetro da área permeada foi de aproximadamente 4,0 cm. As amostras durante os testes eram sujeitas a consideráveis gradientes de pressão e corriam o risco de sofrer deformações ou até rebentamento. Para minimizar esse efeito, foram colocados dois discos de inox com pequenos furos, entre as amostras.

A peça era ligada ao restante sistema por tubo de inox de 1/4" (zona superior) e na parte inferior foi soldada uma flange CF25 para facilitar a ligação aos restantes componentes. Na Figura 4.7 encontra-se uma imagem do referido suporte.

O porta-amostras foi ligado ao restante sistema de teste e de seguida, verificou-se a estanquidade do mesmo. Depois de se averiguarem a inexistência de fugas em todo o sistema, a zona superior que estava ligada ao topo do porta-amostras, foi bombeada durante alguns minutos.



Figura 4.7 – Porta-amostras utilizado nos ensaios para determinar o coeficiente de permeabilidade das membranas a R134a. No interior do porta-amostras encontrava-se um circuito de refrigeração de forma a controlar e minimizar as variações da temperatura.

Depois de se atingir a pressão pretendida, a válvula 1 foi fechada isolando o sistema do bombeamento primário; de seguida abria-se com cuidado a válvula de agulha 2 para que o R134a entrasse em contacto com a amostra. A pressão de teste foi controlada por um manómetro capacitivo (baratrão de 5 bar MKS). Se a pressão de gás fosse acima do valor desejado, podia-se utilizar a válvula 1 para se ajustar para o valor pretendido.

A zona posterior do porta-amostras encontrava-se à pressão atmosférica já que se pretendia estudar o coeficiente de permeabilidade nas condições a que a membrana estará sujeita na realidade. A pressão nesta zona é monitorizada através da utilização de um manómetro capacitivo de alta exactidão (Baratrão de 1000 Torr 690A da MKS), durante alguns minutos de forma a verificar-se uma subida de pressão com declive constante.

A temperatura do sistema era controlada através do banho térmico. A temperatura era monitorizada através de 3 termopares colocados no sistema: um na parte superior, outro na zona do porta-amostras e o último na zona posterior. Tipicamente, a uniformidade registada pelos três termopares, ao longo de todo o sistema, era inferior a 1°C.

Como já foi referido anteriormente, várias membranas poliméricas foram ensaiadas de forma a obterem-se os coeficientes de permeabilidade. Na Tabela 4.4 encontra-se não só a descrição das membranas utilizadas como o resultado dos coeficientes de permeabilidade obtidos.

Tabela 4.4 – Resultados preliminares, dos coeficientes de permeabilidade ao R134a para diversas membranas testadas a uma temperatura média de 23°C.

Material	Fornecedor/fabricante	Espessura (mm)	$\frac{dp}{dt}$ (mbar.s <sup>-1</sup> )	Pe (mol/(Pa.m.s))	$q_{teórico}$ fuga de R134a (g/ano)
Silicone branco	RS Amidata (Espanha)	1,50	1.16E-01	8.0E-13	3.1
Silicone transparente	RS Amidata (Espanha)	2,00	1.08E-01	8.0E-13	1.6
MVQ	Hidralveda (Portugal)	0,50	3.14E-01	2.2E-12	-
MVQ	Hidralveda (Portugal)	1,00	2.12E-01	7.71E-13	4.5
Poliuretano	Flexocol (Portugal)	1,25	Não detectável	-	-
Teflon	RS Amidata (Espanha)	1,00	Não detectável	-	-
Teflon	RS Amidata (Espanha)	0,50	Não detectável	-	-
Teflon	RS Amidata (Espanha)	0,30	Não detectável	-	-
Teflon	RS Amidata (Espanha)	0,10	Não detectável	-	-
Arlon B	Arlon (E.U.A)	1,25	8.08E-02	4.0E-12	16.2
Neoprene	RS Amidata (Espanha)	1,65	Não detectável	-	-
Nitrilo	RS Amidata (Espanha)	1,40	Não detectável	-	-

Observando os resultados da tabela, a primeira conclusão que se pode retirar, relaciona o facto de algumas membranas testadas possuírem permeabilidades tão baixas ao R134a que não foi detectada qualquer subida de pressão ao fim de duas horas. Por outro lado, verificou-se que a membrana de MVQ com espessura de 0,5 mm não suportou em alguns dos ensaios o gradiente de pressão a que foi sujeito e que por isso não poderia ser utilizada na produção das fugas.

Com os resultados de coeficientes de permeação obtidos experimentalmente, calculou-se teoricamente, a quanto corresponderia uma fuga de R134a cuja área de permeação fosse estabelecida por um diâmetro de 2 mm, a uma temperatura de 23°C.

Na última coluna da tabela apresentam-se os valores teóricos das taxas de fuga de R134a utilizando as membranas ensaiadas, assumindo que o diâmetro do furo, que define a área de permeação, seria de 2 mm (para tentar obter fugas com os valores mais próximos de 5g/ano). Para algumas membranas seria necessário considerar-se um furo de maiores dimensões o que poderia ser um problema já que quanto maior era o furo maior seria a tendência da membrana ficar danificada devido ao gradiente de pressão sujeito. No caso do Arlon B, a permeabilidade verificada é muito acima do valor que se pretende e portanto também seria uma escolha pouco apropriada.

Após esta abordagem preliminar, decidiu-se utilizar a membrana de MVQ de 1 mm de espessura, como elemento de permeação, na construção das fugas de R134a. A caracterização deste silicone foi obtida de forma mais pormenorizada e os resultados inerentes a essa caracterização encontram-se descritos nas secções seguintes.

### 4.3.2 Caracterização da membrana de permeabilidade

#### Membranas de silicone

O silicone para além da excepcional resistência à temperatura possui boa resistência ao ozono, oxigénio e radiação UV, tem um conhecido poder isolante, boa resistência a baixas temperaturas para além das suas propriedades superficiais que tornam o silicone muito interessante em contacto com a pele (baixa tensão superficial, hidrofobia, anti aderência e biocompatibilidade).

O silicone tem variadas aplicações relevantes em artigos médicos e nas indústrias farmacêutica, aeronáutica, naval e automóvel. O seu vasto campo de utilização esquadra-se nos mais diversos tipos de actividade, como por exemplo, fabrico de vedantes, tubos, revestimentos de rolos, cabos, componentes electrónicos, produção de moldes de borracha, etc. [60], [61].

A membrana de silicone MVQ escolhida para a concepção das fugas de R134a foi fornecida pela *Hidralveda*. Apesar do fabricante facultar alguma informação relativamente às propriedades físicas, eléctricas e térmicas deste material, não existia qualquer informação referente a características de permeabilidade a gases, vapores ou líquidos [62].

De forma a caracterizar a membrana de permeação, foram efectuados diversos ensaios em diferentes condições de temperatura, pressão e a diferentes gases.

#### Efeito da pressão na permeabilidade da membrana MVQ ao R134a

Em primeiro lugar estudou-se o efeito da pressão no coeficiente de permeabilidade. Como é referido em diversos autores, é difícil estabelecer-se uma conclusão viável sobre o efeito da pressão nos coeficientes de transporte. Por exemplo, Merkel *et al.* obteve valores de permeabilidade da membrana de PDMS para diversos gases, para pressões entre 1 a 17 bar. Os autores verificaram que na maioria dos gases testados a permeabilidade permanecia inalterada com a variação de pressão. Contudo, para os gases  $C_3H_6$ ,  $C_3F_8$  e  $C_2H_6$  verificou-se que a permeabilidade aumentou [63].

O efeito da pressão na permeabilidade de diversos gases não polares ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), de alguns hidrocarbonetos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ), e do  $\text{CO}_2$  na membrana polimérica PEO também foi estudado. Tal como registado na membrana de PDMS, no caso dos gases não polares, os coeficientes de permeabilidade são essencialmente independentes da pressão enquanto no caso do  $\text{CO}_2$  e dos hidrocarbonetos tal como o  $\text{C}_3\text{H}_8$  é bastante visível um acréscimo da permeabilidade com a subida de pressão de alimentação [64].

Que se conheça até à data, o único trabalho realizado com membranas poliméricas (não identificadas) e respectiva determinação dos coeficientes de permeabilidade ao R134a, encontra-se descrito em [65]. O autor também tentou encontrar uma relação entre a pressão de alimentação e os coeficientes de permeabilidade. Para tal, ensaiou três membranas poliméricas (não identificadas) a R134a, à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  a três pressões distintas: 7,7 bar, 10 bar e 13 bar. As três membranas demonstraram comportamento distintos: a primeira membrana pareceu não alterar os seus coeficientes com o aumento da pressão; a segunda aumentou drasticamente a permeabilidade e no caso da terceira membrana verificou-se uma diminuição do coeficiente de permeabilidade.

Perante este cenário, verificou-se a necessidade de estudar o efeito da pressão de alimentação, no coeficiente de permeabilidade da membrana de MVQ, a R134a. Foram realizados 4 ensaios a pressões distintas sem atingir a pressão de saturação (1,5 bar, 1,9 bar, 2,3 bar e 4,5 bar) mantendo-se as restantes variáveis, incluindo a temperatura ( $35^\circ\text{C}$ ), constantes.

Tabela 4.5 – Coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a a distintas pressões de alimentação.

Pressão na alimentação (bar)	Pe (R134a)
	$\text{mol}/(\text{Pa.m.s})$
1,5	6.40E-13
1,9	6.40E-13
2,3	6.43E-13
4,5	6.41E-13
$\overline{Pe} = 6,41 \times 10^{-13}$	
Desvio padrão (%) = 0,23	



Observando os resultados dos coeficientes de permeabilidade indicados na Tabela 4.5 torna-se claro que a membrana MVQ testada não apresenta variações significativas com diferentes pressões de alimentação. Segundo a literatura, pode dizer-se que a membrana apresenta um comportamento típico de um polímero do tipo vítreo ou “glassy” [66]. Neste tipo de polímeros a permeabilidade é independente da pressão da alimentação ou quanto muito, tende a decrescer de forma ligeira com o aumento da pressão.

### **Efeito da temperatura na permeabilidade**

Depois da caracterização do coeficiente de permeabilidade da membrana MVQ a diferentes pressões de alimentação, pretendeu-se avaliar o efeito da temperatura da mesma forma.

A caracterização da permeabilidade com a temperatura encontra-se bem documentada na literatura, para diversas membranas poliméricas.

Van Amerongen descreveu os resultados obtidos em relação à permeabilidade de diversas membranas (borracha natural, borracha sintética Buna-S, borracha nitrilica, neoprene G, oppanol B 200, borracha de butadieno, borracha de metileno, Mipolam M P, e Thiokol B), a várias temperaturas (17, 25, 35, 43 e 50 °C) e diversos gases ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , He e metano) [67].

Também Michaels *et al.* verificaram o comportamento da permeabilidade de membranas de polietileno (do tipo *glassy* e *rubbery*), em função da temperatura e para diversos gases [68].

Mais recentemente, e especificamente para as membranas de silicone, foram publicados resultados de coeficientes de permeabilidade a diferentes temperaturas. Zhang *et al.* publicou um estudo onde apresenta valores da permeabilidade ao oxigénio de diversas membranas de silicone. Contudo, para a membrana de PVMQ são também indicados valores de coeficientes para outros gases ( $H_2$ , He,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ) e para o hélio é feito um estudo do efeito da temperatura na permeabilidade da membrana [69]. Porém, e que se saiba até à presente data, só se encontram disponíveis na tese de doutoramento do autor já referido anteriormente [65] alguns resultados referentes à obtenção de coeficientes de permeabilidade de membranas poliméricas ao R134a. O autor testou três membranas diferentes à mesma pressão de alimentação (7,7 bar), a três temperaturas distintas: 30, 40 e 50 °C.

Em todos os casos apresentados verificou-se conformidade em relação ao comportamento da permeabilidade com a temperatura. Todos os autores verificaram que a permeabilidade das diversas membranas estudadas aumenta com a temperatura.

Todavia, relativamente à membrana MVQ existe pouca informação disponível. Desta forma, considerou-se interessante e necessário o estudo do comportamento da membrana MVQ com os efeitos da temperatura.

A membrana foi ensaiada entre 3 a 5 vezes a cada temperatura, a 15, 20, 25, 30 e 35 °C e os respectivos coeficientes de permeabilidade foram obtidos. A pressão na alimentação foi a pressão de vapor correspondente a cada temperatura.

Na Figura 4.8 encontram-se ilustrados esses resultados. Em primeiro lugar, verifica-se de forma clara uma tendência linear do coeficiente com a temperatura. Foi aplicada uma linha de tendência aos pontos obtidos estabelecendo-se uma equação que relaciona o coeficiente de permeabilidade com a temperatura, que se encontra definida na mesma figura.

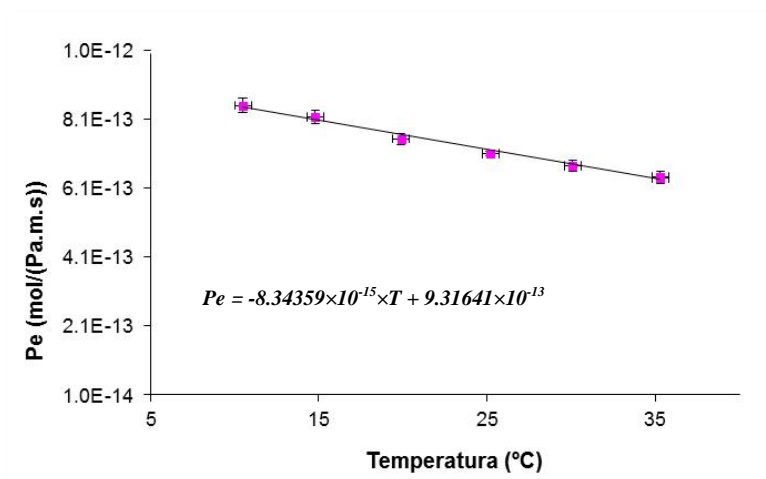


Figura 4.8 – Coeficientes de permeabilidade ao vapor de R134a da membrana de silicone MVQ obtidos a 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C.

Também foram aplicadas barras de erro verticais e horizontais nos pontos indicados. As barras de erro verticais representam o desvio padrão obtido para as diversas medições sendo que não se verificou nenhum valor acima dos 2,5%. Os resultados demonstram uma diminuição clara do coeficiente de permeabilidade com a temperatura. Contudo, verificou-se que a variação máxima entre os coeficientes de permeabilidade obtidos a 10°C e 35°C não foi superior a 25%.

Surpreendentemente e contrariando os resultados na literatura para outras membranas poliméricas, o coeficiente de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a diminui com a temperatura.

### Permeabilidade da membrana MVQ ao N<sub>2</sub> e diferentes temperaturas

Com os resultados obtidos anteriormente, decidiu-se testar a membrana ao N<sub>2</sub> para se proceder à obtenção do coeficiente de permeabilidade para as diversas temperaturas e posterior comparação.

Na Figura 4.9 estão ilustrados os resultados obtidos. Em primeiro lugar verifica-se que os coeficientes de permeabilidade ao azoto são bastante inferiores em comparação com os do R134a (quase 9 vezes maior nos 35°C e mais de 14 vezes nos 10°C). Também se verificou uma tendência linear dos coeficientes de permeabilidade com a temperatura para o N<sub>2</sub>. Na figura encontra-se a equação que relaciona a permeabilidade da membrana MVQ ao azoto em função da temperatura. Por outro lado, também se verificou que a permeabilidade ao N<sub>2</sub>, ao contrário do R134a, aumenta com a temperatura, comportamento semelhante ao verificado na literatura.

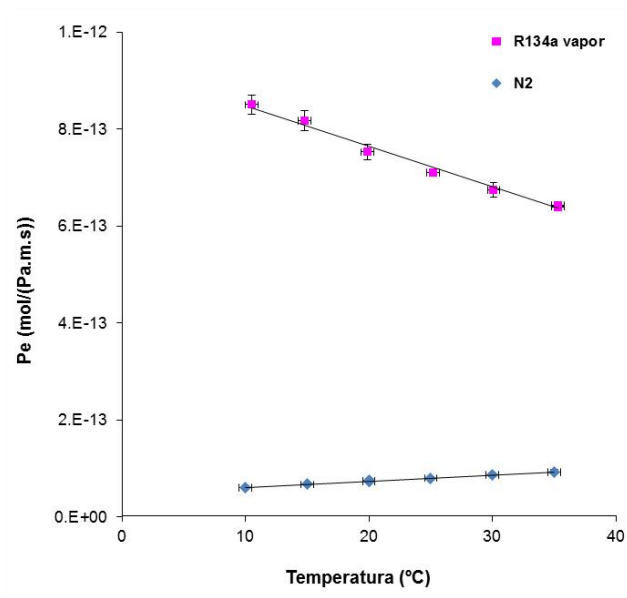


Figura 4.9 – Comparação entre coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a e N<sub>2</sub> a temperaturas entre os 10 e 35°C.

Na Tabela 4.6 estão descritos os resultados obtidos para ambos os gases, assim como as razões entre coeficientes de permeabilidade, linhas de tendência e respectivo coeficiente de determinação,  $R^2$ , para o R134a vapor e para o N<sub>2</sub>. Com estes resultados, verifica-se que a variação máxima entre os coeficientes de permeabilidade obtidos a 10°C e 35°C para o azoto foi aproximadamente igual a 35%.

Tabela 4.6 – Coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a e N<sub>2</sub> para temperaturas entre os 10 e 35°C.

	Pe (R134a)	Pe (N <sub>2</sub> )	Pe N <sub>2</sub> /Pe R134a
Temperatura	<i>mol/(Pa.m.s)</i>	<i>mol/(Pa.m.s)</i>	
°C			
10	8.50E-13	5.97E-14	13.70
15	8.17E-13	6.68E-14	11.28
20	7.53E-13	7.34E-14	9.67
25	7.10E-13	7.94E-14	8.95
30	6.75E-13	8.62E-14	7.83
35	6.40E-13	9.23E-14	6.93
$Pe = -8,34 \times 10^{-15} \cdot T + 9,32 \times 10^{-13} \quad Pe = 1,29 \times 10^{-15} \cdot T + 4,74 \times 10^{-14}$			
$R^2 = 0,9905 \quad R^2 = 0,9975$			

Contudo, neste trabalho procura-se caracterizar a membrana utilizada como meio de permeação para fugas de referência, e não desenvolver um estudo detalhado sobre os mecanismos de transporte de membranas. Desta forma, o comportamento verificado da permeabilidade da membrana com a temperatura não foi investigado de forma aprofundada.

Para terminar a caracterização da permeabilidade da membrana ao N<sub>2</sub> efectuaram-se ensaios a pressões de alimentação distintas. A membrana foi testada a 20 °C às pressões de 2,6 bar (em dois dias distintos) 3 e 3,5 bar.

Tal como foi verificado anteriormente para o R134a, a permeabilidade ao N<sub>2</sub> não se altera quando a membrana é exposta a diferentes pressões de alimentação, característica já mencionada das membranas vítreas.

### Permeabilidade da membrana MVQ ao R134a líquido e vapor

Como já foi referido anteriormente, uma particularidade das fugas de gases frigorigéneos é a coexistência de duas fases, a líquida e o vapor, que se encontram à tensão de vapor dentro do frasco. Desta forma, se a fuga se encontrar na vertical, a membrana de permeação estará em contacto somente com a fase gasosa. Por outro lado, na horizontal, a membrana entrará em contacto com ambas as fases do permeado.

Assim sendo, pareceu relevante obter o coeficiente de permeabilidade em ambas as situações.

Os resultados obtidos anteriormente simulam a condição da verticalidade da fuga, ou seja, o coeficiente de permeabilidade foi obtido na situação do R134a estar em contacto com a membrana no estado gasoso.

De seguida, os coeficientes de permeabilidade da membrana ao R134a liquefeito foram obtidos (simulando uma fuga na horizontal, em que a componente líquida da fuga está em contacto directo com a membrana). Para tal, os ensaios foram sempre efectuados acima da tensão de vapor de forma a garantir que a membrana estava de facto em contacto com o R134a liquefeito.

Estes ensaios também foram efectuados a diversas temperaturas: 15, 20, 25, 30 e 35 °C. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 4.10.

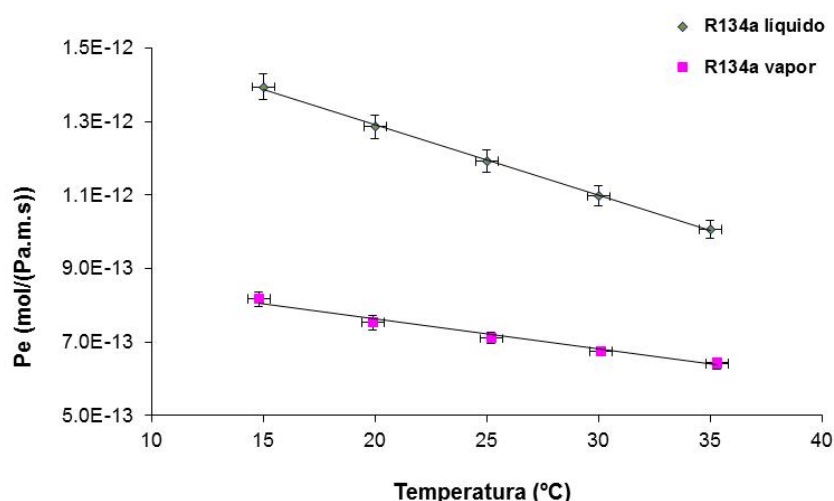


Figura 4.10 – Comparação entre coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ em contacto com o R134a gás e em líquido, a diversas temperaturas.

Em primeiro lugar, constata-se que a permeabilidade ao R134a líquido é bastante superior em relação ao gás. Como já tinha sido observado relativamente aos coeficientes obtidos ao R134a gasoso, também os obtidos com o R134a liquefeito, verificam uma tendência linear decrescente com a temperatura. Na Tabela 4.7 encontram-se descritos os coeficientes de permeabilidade obtidos para ambas as fases, as razões entre os coeficientes obtidos assim como as linhas de tendência e respectivo coeficiente de determinação, para o R134a líquido e gasoso. A razão entre coeficientes é de aproximadamente 1,7 vezes.

Tabela 4.7 – Coeficientes de permeabilidade da membrana MVQ ao R134a líquido e gasoso a diversas temperaturas.

	Pe R134a líquido	Pe R134a gasoso	Pe líq/Pe gas
Temperatura	$mol/(Pa.m.s)$	$mol/(Pa.m.s))$	
°C			
15	1.39E-12	8.17E-13	1.7
20	1.29E-12	7.53E-13	1.7
25	1.19E-12	7.10E-13	1.7
30	1.10E-12	6.75E-13	1.6
35	1.01E-12	6.40E-13	1.6
$Pe = -1,93 \times 10^{-14} \cdot T + 1,68 \times 10^{-12}$ $Pe = -8,09 \times 10^{-15} \cdot T + 9,24 \times 10^{-13}$			
$R^2 = 0,999$ $R^2 = 0,986$			

Considerando os resultados obtidos seria interessante fazer uma previsão em termos de taxa de fuga para se visualizar com maior facilidade as diferenças verificadas.

Com os coeficientes de permeabilidade obtidos, calculou-se teoricamente, as taxas de fuga correspondentes a uma fuga, cuja área de permeação foi obtida para um diâmetro de 2 mm. Calculou-se para as temperaturas de 15, 20, 25, 30 e 35 °C como indica a Tabela 4.8. As pressões correspondentes a estas temperaturas foram retirados do *site* do NIST [59].

Tabela 4.8 – Previsão da taxa de fuga de R134a para 15, 20, 25, 30 e 35 °C obtidos para uma área circular de permeação cujo diâmetro é de 2 mm, considerando os coeficientes de permeabilidade verificados para o R134a líquido e vapor.

Temperatura	q (R134a líquido)	q (R134a vapor)
°C	$g/ano$	$g/ano$
15	5,41	3,17
20	6,09	3,56
25	6,75	4,02
30	7,41	4,56
35	8,01	5,10

Considerando os resultados apresentados, verifica-se que a membrana em contacto com o R134a líquido produz resultados em termos de taxa de fuga superiores. Desta forma, deve ter-se alguma precaução no manuseamento das fugas aquando a avaliação dos detectores de fugas, visto que podem ocorrer falsos positivos

### 4.3.3 Determinação da área de permeação

Considerando a necessidade de produzir fugas de variadas taxas de fuga, e depois de se efectuar a devida caracterização da membrana, foi necessário fazer uma previsão da taxa de fuga em função da área de permeação. Esta previsão baseia-se na equação 4.2, considerando que a área de permeação é igual a uma circunferência plana:

$$q_n = \frac{Pe \cdot \pi \cdot \Delta p \cdot D_\emptyset^2}{4 \cdot d} \quad \text{equação 4.2}$$

Onde  $D_\emptyset$  é o diâmetro que constitui a área de permeação.

Fizeram-se estimativas para 10, 20 e 30 °C, considerando os coeficientes de permeabilidade obtidos. Na Tabela 4.9 encontram-se os resultados para a temperatura igual a 20 °C. Nesta situação, o coeficiente de permeabilidade obtido foi de  $7,53 \times 10^{-13}$  mol/(Pa.m.s); considerando a pressão atmosférica de 1000 mbar, então para esta temperatura, obtém-se um  $\Delta p$  de aproximadamente 4680 mbar. Com estes valores, a tabela foi estabelecida.

Observando os resultados da tabela verifica-se que para produzir teoricamente uma fuga com taxa de 5g/ano o diâmetro da membrana exposta deveria ser entre os 2,3 e 2,4 mm.

A mesma previsão foi realizada para os 10 e 30 °C. Os resultados encontram-se ilustrados na Figura 4.11.

Tabela 4.9 – Previsão da taxa de fuga de R134a a 20°C considerando a área de permeação do tipo de uma circunferência plana.

Diâmetro	$q$ (R134a)	
	$mol/s$	$g/ano$
$mm$		
2.1	1.2E-09	3.9
2.2	1.3E-09	4.3
<b>2.3</b>	<b>1.5E-09</b>	<b>4.7</b>
<b>2.4</b>	<b>1.6E-09</b>	<b>5.1</b>
2.5	1.7E-09	5.6
3.0	2.5E-09	8.0
3.5	3.4E-09	10.9
4.0	4.4E-09	14.3

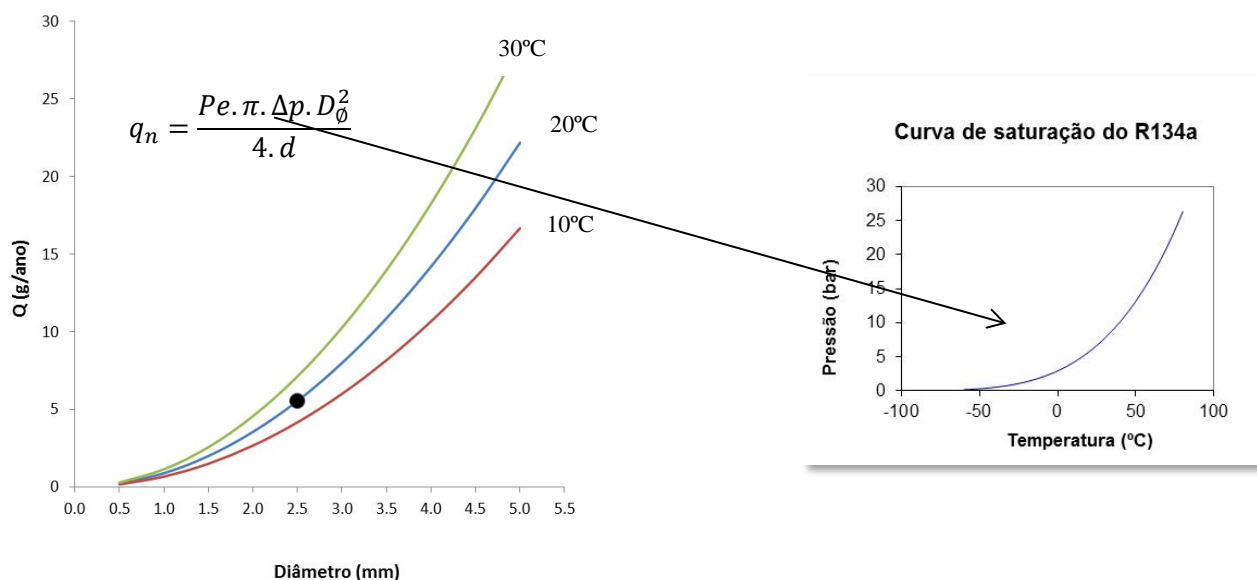


Figura 4.11 – Previsão teórica da taxa de fuga de R134a em função do diâmetro e da temperatura. As diferentes temperaturas representam diferentes gradientes de pressão. Apesar do coeficiente de permeabilidade diminuir com a temperatura, o respectivo aumento de  $\Delta p$  proveniente do aumento da temperatura do R134a, proporciona um aumento da taxa de fuga.



Considerando a figura verifica-se que, por exemplo, no caso de se pretender uma taxa de fuga de 5 g/ano, para 10 °C, isso corresponde a uma fuga cuja área de permeação deve ser obtida por um furo de diâmetro entre os 2,7 e 2,8 mm; para os 20 °C corresponde a um diâmetro entre os 2,3 e 2,4 mm e finalmente, para os 30 °C, a mesma taxa de fuga corresponde a um diâmetro aproximadamente de 2,1mm.

#### 4.3.4 Sistema de vedação das fugas de R134a

Nesta fase, a caracterização dos diversos componentes constituintes da fuga já se encontram devidamente definidos.

O passo seguinte foi construir uma fuga cuja constituição fosse somente o frasco de vidro, a membrana de permeação e a tampa. A ideia era verificar a estanquidade deste sistema antes de se fazer qualquer furo para definir uma determinada área de permeação. Os primeiros ensaios revelaram a existência de fugas indesejadas o que conduziu à suspeita que o contacto da membrana com o gargalo do frasco e/ou com a tampa estaria a provocar algum tipo de fuga lateral.

Por este motivo, decidiu-se efectuar algumas experiências com o frasco ligado ao detector de fugas a hélio, equipamento já referido no capítulo 2.

Os testes efectuados mostraram que este conjunto não produzia uma fuga propriamente dita, ou seja, existia vedação. Verificou-se que na realidade a membrana junto ao gargalo vedava mas era tão permeável que o gás passava lateralmente. O ensaio do frasco ao hélio revelava um resultado típico de passagem de fluxo por permeação e não pela existência de uma fuga física.

Baseado nestes resultados, conclui-se que era necessário colocar um tipo de anilha entre o gargalo e a membrana de forma a evitar este facto.

Foram construídos mais de 100 frascos com diferentes combinações possíveis de forma a conseguir-se uma vedação lateral e desta forma, excluir fugas laterais. Utilizaram-se os materiais que se possuíam coeficientes de permeabilidade não mensuráveis conforme descrito na Tabela 4.4.

Pelas diversas tentativas chegou-se à conclusão que o melhor sistema de vedação passava pela utilização de anilhas metálicas em conjunto com anilhas de neopreno.

Verificou-se que a melhor forma de dispor os diversos materiais seria como se encontra ilustrado na Figura 4.12. Junto ao gargalo colocava-se uma anilha de neopreno para a vedação lateral ocorrer. Depois, colocar-se-ia a membrana de MVQ entre duas anilhas metálicas cujo furo definia a área à qual a membrana estaria exposta ao gás, sendo que a última anilha estava em contacto directo com a tampa, também ela perfurada com o diâmetro desejado.

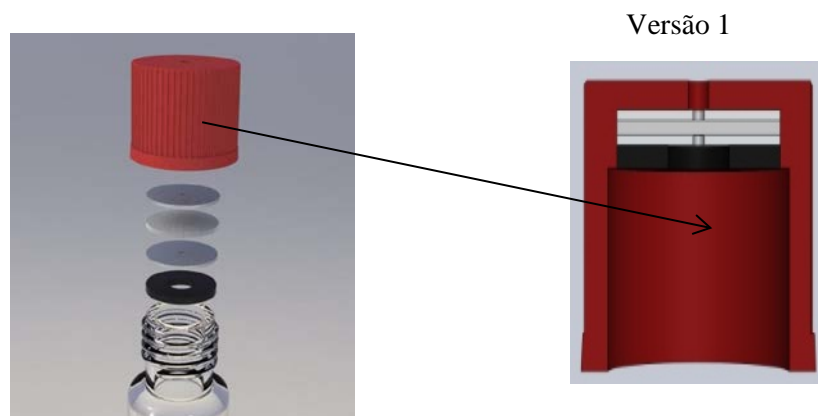


Figura 4.12 – Esquema de vedação das fugas de R134a. Junto ao gargalo uma anilha de neopreno, a membrana de MVQ entre anilhas metálicas perfuradas. A imagem da esquerda ilustra uma ampliação e uma vista do interior da tampa. São visíveis duas anilhas metálicas furadas ao centro, a membrana de permeação e o vedante (anilha de neopreno).

Contudo, considerando a altura da tampa não existia muito espaço disponível para a colocação de diversas anilhas e respectiva membrana de permeação. Esta espessura provocada pelos diversos componentes, não permitam um maior esmagamento quando se encerrava o frasco, para desta forma, se evitarem as indesejadas fugas laterais.

A ideia seguinte passou por se construírem anilhas com concavidades de forma a se tentar resolver este problema. Idealmente, na zona da concavidade a pressão exercida seria superior e a área de exposição da membrana seria melhor controlada. Também se verificou a importância do polimento das anilhas utilizadas. As anilhas não polidas possuíam pequenos defeitos que também produziam fugas laterais.

A Figura 4.13 ilustra as principais diferenças entre os dois conjuntos de anilhas descritos. No lado esquerdo da figura verifica-se o perfil do conjunto das anilhas e membrana antes de se restringir de forma mais robusta a zona do furo exposta à membrana, através da utilização de anilhas com concavidade (lado direito).

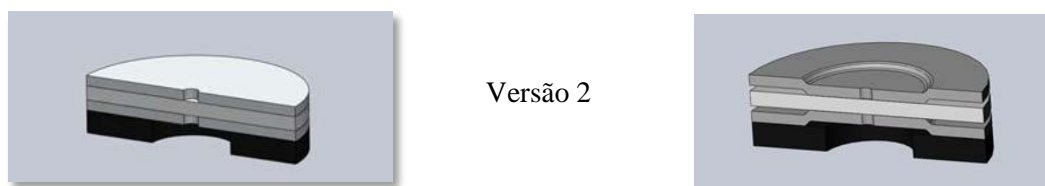


Figura 4.13 – Conjunto de anilhas e membrana de permeação utilizados nas fugas de R134a. No lado direito encontra-se ilustrado o efeito da concavidade das anilhas que permitem a vedação do frasco e ao mesmo tempo estabelecem a área de permeação.

Após mais alguns ensaios, verificou-se que em alguns casos a anilha de neopreno, pelo facto de não se encontrar fixa, movia-se e a vedação não se verificava na totalidade. Também se constatou que a anilha colocada entre a membrana e o frasco não exercia qualquer melhoria no sistema de vedação e a sua retirada significaria menos materiais dentro da tampa, possibilitando mais margem para o aperto manual.

Finalmente, a estrutura que demonstrou melhores resultados, encontra-se ilustrada na Figura 4.14. Nesta anilha metálica rebaixada existe um cilindro central onde a anilha de neopreno se encaixa facilmente, fixando-se. Este cilindro por sua vez entra dentro do frasco centrando o conjunto. No lado direito da figura, é ilustrado a posição que ficará em contacto com a membrana.



Figura 4.14 – Versão final das anilhas utilizadas nas fugas de R134a. No lado esquerdo verifica-se o encaixe da anilha de neopreno, que estará em contacto com o gargalo do frasco, na anilha metálica. Do lado direito mostra-se a saliência da anilha que estará em contacto com a membrana.

#### 4.3.5 Enchimento dos frascos com R134a

Nas fugas de R134a, coexistem ambas as fases, líquida e gasosa. Pelo gráfico ilustrado na Figura 4.4 verifica-se que nas condições de pressão e temperatura ambiente (1bar a 23°C tipicamente), o R134a encontra-se no estado gasoso.

Observando o mesmo gráfico, verifica-se que o R134a à pressão atmosférica, só liquefaz quando se encontra a uma temperatura inferior a -40 °C.

Na Figura 4.15 encontra-se ilustrado um esquema sobre o enchimento dos frascos com o R134a. Os frascos são colocados dentro da câmara climática e aguarda-se durante alguns minutos para que esta atinja a temperatura de -30°C (temperatura mínima atingida por esta câmara climática). Quando a temperatura é atingida, abre-se muito lentamente a válvula que se encontra ligada a uma garrafa de R134a comercial. O gás flui por um tubo de cobre com 1 mm de espessura que se encontra ligado à

garrafa. O fluxo gasoso ao circular pelo tubo (colocado em forma de espiral) também ele arrefecido acaba por liquefazer (considerando o seu longo comprimento). A câmara climática possui uma pequena janela que permite observar o seu interior. Desta forma, quando se verifica que o líquido atinge o frasco que se encontra na outra extremidade do tubo, deve fechar-se automaticamente a válvula da garrafa de R134a.

Depois de todo o líquido ser introduzido no interior do frasco, abre-se a câmara climática, retira-se o frasco e coloca-se a tampa onde no seu interior já se encontram a membrana e anilhas, antes de se dar o seu aquecimento. A tampa deve ser apertada vigorosamente; por vezes esse aperto pode ocorrer posteriormente, até numa altura em que a fuga já se encontra à temperatura ambiente.

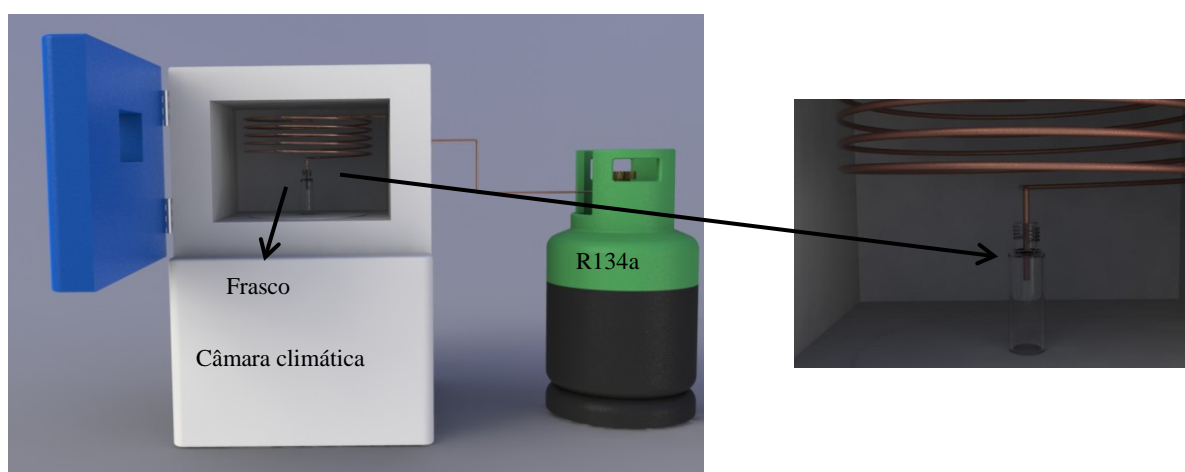


Figura 4.15 – Esquema de montagem para proceder ao enchimento dos frascos com R134a liquefeito.

Após a colocação da tampa, a fuga deve ser acondicionada num local protegido e deve aguardar-se a sua estabilização térmica (1 a 2 dias), antes de se iniciarem quaisquer medidas de taxa de fuga. Caso se pretenda a produção de mais uma fuga, coloca-se um novo frasco dentro da câmara e aguarda-se que se atinjam novamente os  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De seguida repetem-se os passos anteriormente descritos.

O número de frascos produzidos por dia é limitado pelo tempo que a câmara demora a atingir a temperatura necessária para o R134a liquefazer.

#### 4.3.6 Medição e verificação da taxa de fuga

Depois de se efectuar a caracterização da membrana e definirem os principais parâmetros, foram construídas diversas fugas. Após a construção, foi necessário verificar na prática se as fugas se encontravam com as taxas de fugas esperadas teoricamente.

Numa primeira fase, utilizou-se o método da bolha para verificar a existência de fugas laterais. O frasco que se pretendia verificar era colocado dentro de um copo com água e se existissem fugas laterais, verificar-se-ia a formação de pequenas bolhas, que ao fim de alguns minutos (dependia da dimensão da fuga lateral) emergiam até à superfície.

Este método permitia uma rápida verificação da estanquidade lateral da fuga, contudo para além de não ser um método muito prático, também não era um método quantificável.

Desta forma, a taxa de fuga final foi obtida através do padrão primário  $p\Delta V$  caracterizado no capítulo anterior.

Depois dos vários estudos efectuados para definir a caracterização dos diversos componentes constituintes das fugas, construíram-se 12 fugas. Todos os componentes entre elas eram semelhantes excepto a área de exposição da membrana ao R134a. Para tal, as fugas possuíam diâmetros distintos, de forma a que a taxa de fuga se encontrasse dentro dos valores pretendidos teoricamente (aproximadamente 5 g/ano): 1,5 mm (duas fugas), 1,8 mm (uma fuga), 2,0mm (quatro fugas), 2,2 mm (uma fugas), 2,5 mm (duas fugas) e 3,0 mm (duas fugas).

Depois das fugas estabilizarem termicamente, iniciaram-se as medições das respectivas taxas de fuga.

Os fluxos foram obtidos a 20, 25 e 30 °C respectivamente.

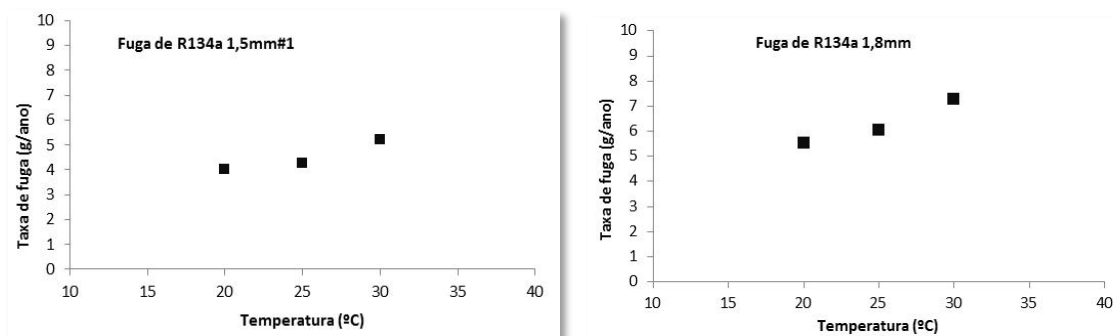


Figura 4.16 – Taxa de fuga, da fuga “1,5mm#1” com a temperatura em (a) e da fuga “1,8mm” em (b).

A Figura 4.16 ilustra o resultado de duas fugas de R134a calibradas às temperaturas referidas.

Foram calculadas para todas as fugas, a partir de uma aproximação linear, os coeficientes de temperatura,  $\alpha$ , contudo só estão ilustrados os resultados para estas duas fugas por uma questão de

brevidade. Este coeficiente é igual ao declive de uma aproximação linear obtida através do resultado das calibrações a diferentes temperaturas. O valor médio obtido foi de  $\alpha = 3,23 \pm 0,6\%K^{-1}$ .

Na Tabela 4.10 encontram-se os valores das taxas de fugas obtidos experimentalmente e os valores previstos teoricamente através da aplicação da equação 4.2.

Verificou-se que as taxas de fugas obtidas experimentalmente estavam acima dos valores previstos, considerando a área de permeação igual a de uma circunferência plana. Estes resultados levaram à conclusão de que a área não estava a ser estimada correctamente.

Tabela 4.10 – Taxa de fuga obtida experimentalmente e teoricamente, para 25 °C, para as 13 fugas de R134a construídas.

Fuga	<b><math>q_n</math> (R134a) experimental</b>	<b><math>q_n</math> (R134a) estimado</b>
	<i>g/ano</i>	<i>g/ano</i>
Fuga 1,5mm#1	4.14	2,26
Fuga 1,5mm#2	4.87	2,26
Fuga 1,8mm	6.26	3,26
Fuga 2,0mm#1	7.64	4,02
Fuga 2,0mm#2	7.92	4,02
Fuga 2,0mm#3	8.54	4,02
Fuga 2,0mm#4	7.59	4,02
Fuga 2,2mm	8.35	4,87
Fuga 2,5mm#1	13.39	6,28
Fuga 2,5mm#2	12.31	6,28
Fuga 3,0mm#1	23.37	9,05
Fuga 3,0mm#2	24.39	9,05

Uma observação importante que auxiliou a correcção das taxas de fuga relacionou-se com a forma com que a membrana permanecia quando era inserida no frasco, após a introdução do R134a. A diferença de pressão entre o interior do frasco e a pressão atmosférica conduzia a uma deformação na membrana fazendo com que esta se moldasse ao furo da tampa, e que desta forma alterava a área de permeação (deixava de ser plana, apresentando uma forma semelhante a meia esfera).

No caso de se considerar que a membrana passasse a possuir uma área de uma meia esfera, a taxa de fuga podia ser prevista pela equação:

$$q_n = \frac{Pe \cdot \pi \cdot D_{\phi}^2 \cdot \Delta p}{2d} \quad \text{equação 4.3}$$

Ou ao considerar a área de permeação igual à área de uma esfera, a taxa de fuga passa a ser prevista por:

$$q_n = \frac{Pe \cdot \pi \cdot D_{\phi}^2 \cdot \Delta p}{d} \quad \text{equação 4.4}$$

Na Figura 4.17 estão ilustrados os valores teóricos obtidos a uma temperatura de 25 °C, para os casos da área de permeação ter a forma de uma circunferência plana, ter a forma de meia esfera e de uma esfera respectivamente, juntamente com as taxas de fugas obtidas experimentalmente para as 12 fugas, também a 25 °C.

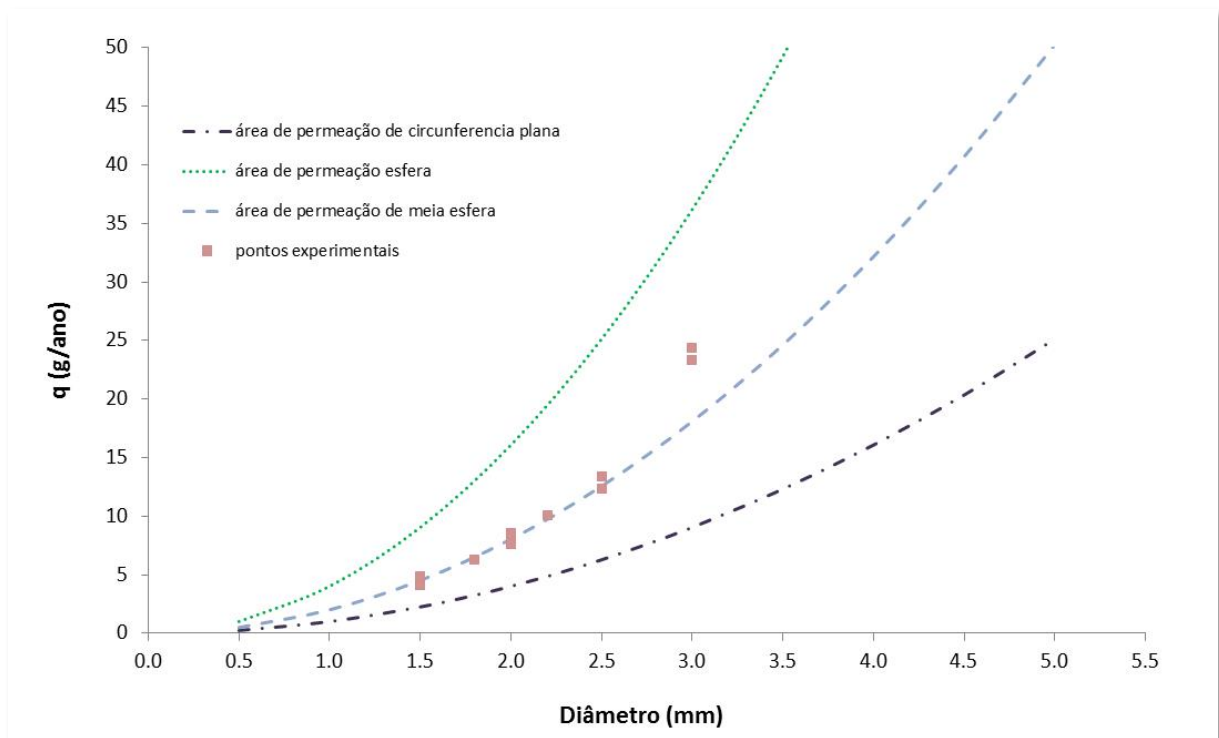


Figura 4.17 – Taxas de fuga das fugas de R134a em função do diâmetro que define a área de permeação. Os pontos a vermelho simbolizam os resultados obtidos experimentalmente a 25 °C. As curvas representam os valores teóricos considerando diferentes áreas de permeação também a 25 °C.

Observando esta figura, verifica-se que a maioria dos pontos experimentais, correspondentes às várias taxas de fuga, das fugas construídas, segue a linha de tendência correspondente à área de  $\frac{1}{2}$  esfera. Nas fugas de maiores dimensões já não se verifica a mesma tendência. Uma possível explicação pode estar relacionada com o facto, da membrana começar a alterar o seu formato à medida que se aumenta a área exposta. Desta forma, e a partir de um determinado valor de diâmetro, a área de permeação correspondente será de um valor intermédio entre a área de uma meia esfera e de uma esfera.

## 4.4 Conclusões

Foram concebidas e construídas fugas de permeabilidade de R134a que permitiram gerar microfluxos entre 4 e 25 g/ano. Depois de testarem algumas membranas, verificou-se que a mais adequada a este gás, para a obtenção de fugas com as taxas pretendidas, foi a membrana de silicone MVQ. Esta membrana foi caracterizada em termos de coeficientes de permeabilidade para o R134a e o N<sub>2</sub> assim como para diversas pressões de alimentação e temperaturas.

Neste trabalho, a maior dificuldade encontrada foi definir o melhor sistema de vedação que evitasse as fugas laterais. Para tal, foram desenvolvidas diversos tipos de anilha para se conseguir cancelar esse efeito.

As taxas de fuga foram obtidas através do padrão primário referido no capítulo anterior. Com estes resultados foi obtido o coeficiente linear de temperatura. O coeficiente obtido encontra-se dentro dos valores típicos para este tipo de fugas.

Foram encontradas as relações entre a área de permeação e respectiva taxa de fuga verificando-se a possibilidade de construção de fugas em todo o intervalo necessário (de 3 a 50 g/ano).

Pode-se concluir que os objectivos foram alcançados, visto que estas fugas encontram-se prontas para uma potencial comercialização.



---

## **CAPÍTULO 5. Medição de Microfluxos: permeabilidade da cortiça**

---

### **5.1 Motivação**

Os microfluxos podem ser originados pelo transporte difusivo de gases através de barreiras tais como membranas selectivas e materiais de embalagem. A caracterização de materiais utilizados na separação gasosa, em embalagens na indústria alimentar, etc., que envolvem a determinação dos coeficientes de permeabilidade, de difusão e de solubilidade dos diferentes gases nesses materiais, dependem da garantia de qualidade na medição dos microfluxos.

A cortiça é um material celular que possui uma relevância económica elevada, devido a ser uma matéria natural, flexível e segura quando em contacto com os alimentos. O equilíbrio entre flexibilidade e baixa permeabilidade faz da cortiça, um material adequado para fins de vedação, sendo amplamente usada no engarrafamento do vinho.

É neste contexto que, neste capítulo, se procedeu a um estudo extenso sobre a permeabilidade da cortiça. Não obstante, nenhum estudo foi realizado anteriormente para descrever a distribuição de permeabilidades deste material bem como os mecanismos de transporte.

## 5.2 Introdução

Neste capítulo descrevem-se os estudos referentes a medidas de permeação da cortiça cujos resultados já se encontram publicados [38], [70], [71] ou em fase de publicação [72], [73]. Nestes ensaios, utilizaram-se algumas técnicas de medição de microfluxos já descritas no capítulo 2 ( $\Delta pV$  e variação de concentração).

Este capítulo divide-se em duas secções principais:

- **Permeabilidade da cortiça a gases** - Na primeira parte apresentam-se os resultados referentes a medidas de permeação da cortiça não comprimida a diversos gases, através da aplicação de algumas técnicas de medição de microfluxos. Com estes resultados pretende-se alcançar uma compreensão dos mecanismos de transporte da cortiça.
- **Permeabilidade da cortiça a vapores e líquidos** - A segunda parte este trabalho irá focalizar o estudo da permeabilidade, sorção e difusão da cortiça natural não comprimida, à água e ao etanol (ambos no estado líquido e vapor). Com os resultados obtidos foi efectuado um estudo para se verificar se o mecanismo de transporte de gases pela cortiça pode se aplicado no transporte de água e etanol (vapor e liquido). Este estudo é de grande relevância já que a cortiça é frequentemente exposta aos componentes em estudo, não só quando é utilizada em vinho engarrafado mas também em outras aplicações. Com estes resultados também se irá obter informação sobre a forma como o vinho engarrafado deve ser armazenado (na vertical ou na horizontal).

## 5.3 A cortiça

### 5.3.1 O sobreiro e a formação da cortiça

A cortiça constitui a parte exterior da casca do sobreiro (*Quercus suber* L.). Biologicamente é um tecido não-diferenciado, com células de paredes relativamente finas, que são geradas por um tecido celular, designado por felogénio. Cada célula de felogénio gera entre 20 a 100 células de cortiça por ano, o que corresponde a uma espessura de 2 a 5 mm.

O sobreiro (*Quercus suber* L.) é uma espécie comum presente na Península Ibérica e a espécie mais relevante encontrada nas florestas abertas da região do Mediterrâneo Ocidental [74], [75].

A actividade económica referente à cortiça possui um papel fundamental nos países da Europa Mediterrânica ocidental [76], [77], cuja área de sobreiros se situa nos 2,3 milhões de hectares correspondente a uma produção anual de cortiça de 374 000 toneladas [78]. Em particular, a cortiça possui um papel de grande relevância para Portugal visto ser o maior produtor de produtos derivados da cortiça do mundo [76] e em conjunto com a Espanha representa 54% da área total de sobreiros mundial [78].

### 5.3.2 Estrutura da cortiça

Antes de descrever a estrutura celular da cortiça deve referir-se a nomenclatura convencionada para designar as direcções e secções deste material. Como referência definem-se três direcções principais e três secções principais, que são perpendiculares a cada uma das direcções principais. Estas direcções são perpendiculares entre si, tendo cada uma delas uma determinada orientação em relação ao tronco da árvore. Assim, as direcções segundo o raio e o eixo do tronco designam-se, respectivamente, por radial e axial, enquanto a direcção tangente à circunferência do tronco se designa por tangencial. Em relação às secções, a secção perpendicular à direcção radial designa-se por tangencial (por ser tangente ao tronco da árvore), a secção transversal é a secção perpendicular à direcção axial, e a secção perpendicular à direcção tangencial designa-se por secção radial (por serem respectivamente, transversal ao tronco e segundo o raio do tronco). Na Figura 5.1 encontra-se esquematizada a orientação das secções e direcções principais.

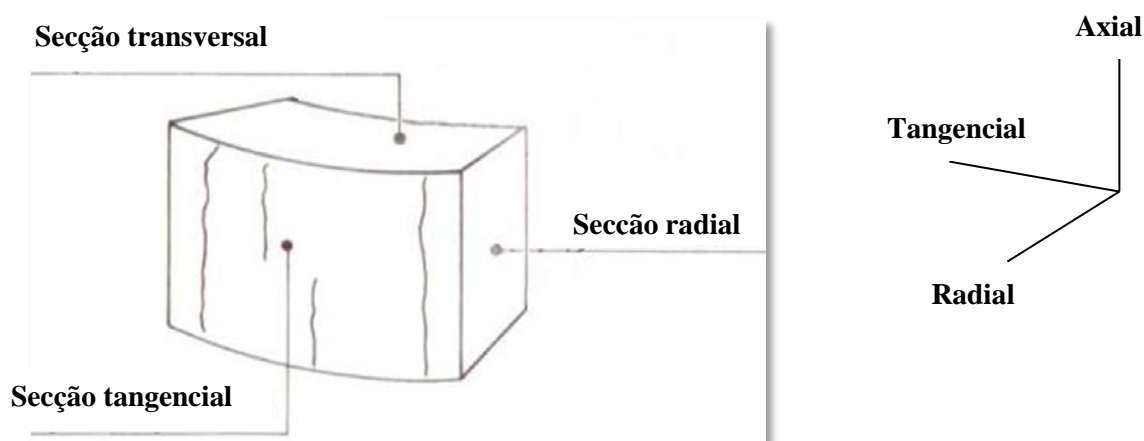


Figura 5.1 – Orientação das direcções e secções principais da cortiça [78].

As relações entre as características da cortiça e as suas propriedades situam-se a vários níveis na estrutura e composição do material. Macroscopicamente, a cortiça contém não só o tecido suberoso mas também outros tipos de tecidos de natureza diferente. A proporção relativa do tecido suberoso e dos outros tecidos não suberosos assim como a sua estrutura são dois factores determinantes no comportamento da cortiça como material no seu conjunto.

O tecido suberoso da cortiça é constituído por células de paredes muito finas, mais compridas que largas (30-40  $\mu\text{m}$  e 10-15  $\mu\text{m}$ , respectivamente), de forma prismática, muitas vezes de secção hexagonal, que se alinham em fiadas, no conjunto construindo uma estrutura tipo “favo-de-mel” [76], [77], [79]. As paredes celulares são muito finas sem espaços intercelulares [76]. Atendendo a que as células estão vazias no seu interior, a proporção volumétrica entre parede e cavidade celular é também determinante no comportamento do tecido e portanto da cortiça.

Em média, pode dizer-se que uma célula de cortiça é um prisma com a base hexagonal. As células estão empilhadas em colunas cujo eixo é coincidente com a direcção radial da árvore (Figura 5.2). Células adjacentes em colunas adjacentes têm as bases desencontradas. As secções tangencial, transversal e radial, perpendiculares respectivamente, às direcções radial, axial e tangencial da cortiça têm aspectos diferentes: enquanto a secção tangencial se assemelha a um favo de mel, as secções axial e tangencial (assim como qualquer secção contendo a direcção radial) têm uma estrutura em ladrilho [80], [78], [81]. Como consequência deste arranjo das células, a estrutura da cortiça é anisotrópica.

Embora a cortiça natural possua uma estrutura celular regular [80], [81], é muitas vezes observada uma grande diversidade de parâmetros estruturais.

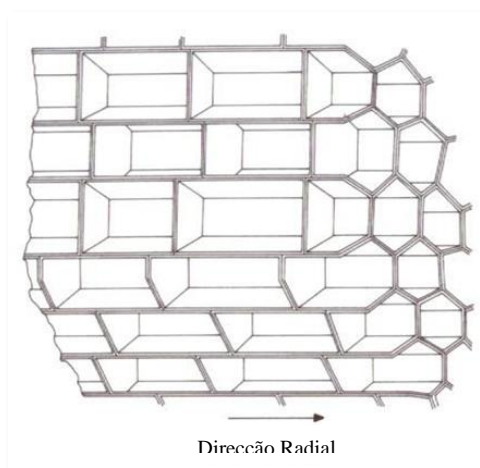


Figura 5.2 – A estrutura celular da cortiça [78].

Tem sido atribuída pouca atenção à estrutura da parede celular da cortiça. As células da cortiça não possuem características de comunicação como as que ocorrem nas células da madeira, contudo

apresentam restos das vias de comunicação que ligam células fisiológicas activas, designados por *plasmodesmata*. Os plasmodesmata estão presentes na parede celular da cortiça, embora não se encontrem uniformemente distribuídos exibindo uma forma cilíndrica com um diâmetro aproximadamente de 100 nm, que após a morte da célula permanecem preenchidos com resíduos de proteínas, compostos fenólicos e outros materiais, formando desta forma uma matriz não estruturada e também menos compacta [77].

### 5.3.3 Composição da cortiça

A caracterização da cortiça em termos das suas propriedades físicas e mecânicas [76], [77], composição química [76], [82], [81], [78] e morfologia [76], [77], [83], [84], [80], [85], [86] encontra-se bem descrita na literatura.

A cortiça difere dos outros materiais lenhocelulósicos, e nomeadamente da madeira, não só pela sua anatomia, mas também pela sua composição química. A diferença mais importante reside no facto de o componente principal das paredes celulares ser a suberina, que não existe nas paredes das células da madeira. Este componente químico deverá ser aquele que, em grande medida, confere às células da cortiça as suas propriedades mecânicas e a impermeabilidade. A suberina representa 40% da sua composição total, sendo o responsável da maior parte das propriedades-chave da cortiça. A cortiça também contém lenhina (mais de 20%) e polissacarídeos (20%); 15% da sua constituição é referente aos extractivos, que são os componentes orgânicos não-estruturais da parede celular (lípidos e compostos fenólicos) [81], [87].

As células da cortiça não possuem aberturas intercelulares ou estruturas de comunicação ao nível microscópico como as que se encontram presentes nas células de madeira. Contudo, foram encontrados canais de pequenas dimensões entre as células (plasmodesmata), que atravessam a parede celular, com um diâmetro de 100 nm tipicamente [83]. Considera-se que esses canais tenham um papel preponderante no transporte de gases pela cortiça, como sugerem os resultados que serão apresentados posteriormente.

### 5.3.4 Aplicações da cortiça

A cortiça é um material natural cujas características estão na origem de diversas aplicações únicas [81]. É conhecida mundialmente pela sua utilização como vedante de vinhos ou espumantes (rolhas de cortiça), devido à baixa toxidade, possui boa “impermeabilidade” aos líquidos e aos gases, dura

muitos anos sem perder aparentemente o seu desempenho como vedante e possui também a capacidade de recuperar quando exposta a situações de compressão ou tracção. A cortiça também é utilizada em diversas outras aplicações ou outros produtos: juntas de vedação, isoladores térmicos e sonoros, decoração assim como em compósitos [82]. A utilização da cortiça nas diversas aplicações deve-se ao seu grupo de características próprias bastante apelativas, especificamente os seus valores reduzidos de densidade, de coeficientes permeabilidade e de transferência de energia, simultaneamente com o seu comportamento significativamente elástico mas também pela sua estabilidade física, química e biológica [76].

A cortiça também é utilizada na indústria têxtil, por ser um material de baixa densidade, por ser “impermeável” à água, não toxidade e longa estabilidade.

## 5.4 A interacção da cortiça com gases

### 5.4.1 Introdução e objectivos

O balanço entre a flexibilidade e reduzida permeabilidade faz da cortiça um material ideal para fins de vedação. A cortiça também dura vários anos sem perda aparente de seu desempenho como vedante. Desta forma, compreende-se porque é tão utilizado no fabrico de rolhas e em juntas de vedação.

A permeabilidade é a propriedade que descreve a quantidade de um material (gás ou líquido) que flui através de um determinado elemento de permeação até ao lado oposto. Na maior parte das aplicações, pretende-se que a permeação seja o mínimo possível; em outros casos, a permeação controlada é desejável. Este parece ser o caso do engarrafamento do vinho, onde a permeação do oxigénio através da rolha, desempenha aparentemente um papel fundamental no desenvolvimento do vinho, em particular do vinho tinto [88], [89]. Nos últimos anos gerou-se um debate sobre esta temática [90], [91], [92]. Embora não sendo consensual, a maioria dos autores sugere que a permeação não desprezável de oxigénio que ocorre pela rolha de cortiça a torne preferível em relação às tampas de alumínio (cuja permeação ao oxigénio é inferior em relação à cortiça), mas também em relação às rolhas sintéticas mais permeáveis do que as de cortiça [88]. Lopes *et al.* estudaram as principais vias de entrada de oxigénio, em garrafas de vinho, através de diferentes sistemas de vedação [93]. Mais recentemente, esta temática também foi abordada por Karbowski *et al.* [79].

Como a cortiça possui outras aplicações para além das rolhas, a permeabilidade é motivo de interesse em qualquer aplicação devido à sua adequação como vedação tanto a líquidos como gases.

Nesta secção apresenta-se uma caracterização abrangente da permeabilidade da cortiça não comprimida a diferentes gases. Para tal, realizaram-se medições da permeabilidade para diferentes qualidades de cortiça, cozida e não cozida. Também foram realizadas medições em secções diferentes de forma a avaliar a permeabilidade anisotrópica, em mais de 100 amostras distintas. Além disso, a utilização de diferentes gases permitiu a compreensão do mecanismo de transporte de gases através da cortiça.

No entanto, o objectivo deste trabalho não foi estudar a cortiça como um vedante em condições reais, como, por exemplo, em rolhas de vinhos. Pretende-se caracterizar a permeabilidade da cortiça como um material natural, sem compressão para obter alguma informação sobre os mecanismos de transporte de gases nestas condições. A ideia básica era determinar como e em que medida as paredes celulares são permeáveis aos gases.

Neste trabalho, foram testadas mais de cem amostras a hélio, provenientes de diferentes qualidades de pranchas e tipos de corte, de forma a obter-se uma distribuição de permeabilidades.

De seguida, a cortiça será caracterizada em termos de permeabilidade a gases. Para atingir este objectivo foram efectuados diversos estudos de permeabilidade a diferentes gases com diferentes massas moleculares (He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, e R134a).

Foi determinado que as amostras a utilizar nos ensaios a outros gases, deviam possuir uma permeabilidade ao hélio entre  $6 \times 10^{-13}$  mol/(Pa.m.s) e  $6 \times 10^{-12}$  mol/(Pa.m.s), já que este intervalo corresponde a 80% da distribuição de permeabilidades obtida, nas 100 amostras testadas.

Finalmente, através da aplicação de algumas noções da tecnologia de vácuo, fez-se uma modelação com o objectivo de prever o número do diâmetro dos plasmodesmata, o responsável pelo transporte gasoso.

#### **5.4.2 Estudos verificados na literatura sobre a interacção da cortiça com gases**

Todos os estudos encontrados na literatura sobre a permeabilidade de cortiça foram realizados usando o oxigénio, com o objectivo de caracterizar a cortiça como vedante de garrafas de vinho. Portanto, foram utilizadas rolhas de cortiça em garrafas ou em condições que simulem uma rolha engarrafada.

Estes estudos foram produzidos usando o método *Mocon* ou por um método colorimétrico especialmente desenvolvido para o efeito [94]. Uma das principais desvantagens destes métodos é o tempo necessário para se atingirem medições estáveis [95]. Esses estudos encontram-se bem resumidos nas referências [79] e [96] e foram sempre realizados em rolhas de cortiça inseridos em

garrafas ou em condições semelhantes. Por este motivo, é difícil obter uma compreensão sobre a permeabilidade da cortiça na ausência de compressão. Além disso, a influência da orientação da secção de cortiça não foi estudada em qualquer um destes estudos mencionados (as rolhas são cortadas sempre na mesma secção).

### 5.4.3 Materiais e procedimentos experimentais

#### Amostras de cortiça – ensaios de permeabilidade ao hélio

Na execução dos diversos ensaios, foram escolhidas amostras de cortiça que não apresentassem defeitos macroscópicos. Alguns desses defeitos naturais são poros grandes ou canais através dos quais a passagem de gás ocorre sem qualquer restrição o que pode conduzir a resultados inexpressivos em relação, por exemplo, à permeabilidade real do tecido celular da cortiça.

Este efeito foi minimizado através da utilização de amostras de cortiça de pequenas dimensões onde era possível obter uma área praticamente homogénea e sem defeitos, em alguns milímetros de diâmetro.

Neste trabalho utilizou-se cortiça de reprodução amadia (apresenta-se como uma camada de espessura uniforme com poucas fracturas e de pequena profundidade), extraída ao fim de 9 anos, que ao contrário da cortiça virgem, esta é apropriada para a produção de rolhas. Esta cortiça foi fornecida pela *Cork Supply*, Portugal.

Foram obtidas amostras de três pranchas de cortiça, codificadas de 1 a 3, de diferentes calibres: tipo 1 - 22 a 27 mm (fina); tipo 2 - 27 a 32 mm (padrão médio); tipo 3 - 32 a 40 mm (padrão). Estas espessuras correspondem a diferentes crescimentos médios anuais de cortiça (Tabela 5.1). Estas pranchas são a matéria-prima utilizada na produção de rolhas para vinhos (tipos 2 e 3) ou para fabrico de discos de cortiça utilizados nas rolhas de espumantes (tipo 1) [81].

As pranchas foram divididas em duas partes, sendo que uma parte foi sujeita a um tratamento de cozedura. O cozimento da cortiça é um tratamento típico que se realiza na cortiça antes de ser processada industrialmente, que provoca uma diminuição da amplitude das ondulações das paredes laterais das células, sem provocar qualquer alteração na sua composição química [97]. A eliminação total das ondulações (endireitamento das paredes) só ocorre quando a cortiça é aquecida a temperaturas elevadas, próximas dos 200 °C. A letra “B” refere-se às amostras de cortiça provenientes de pranchas cozidas.

Tabela 5.1 – Descrição das amostras utilizadas nos ensaios de permeabilidade.



Tratamento da prancha	Não cozida	Cozida
Nº de amostras	38	69
Secções das amostras	Radial, transversal e tangencial	
	Tipo 1 = $17 \pm 3$	Tipo 1B = $18 \pm 3$
Espessura da prancha (mm)	Tipo 2 = $33 \pm 4$	Tipo 2B = $38 \pm 4$
	Tipo 3 = $42 \pm 5$	Tipo 3B = $48 \pm 5$
Dimensões da amostra	Discos de $\approx 2$ mm de espessura e 10 mm de diâmetro	
Área de permeação	$9,6 \text{ mm}^2$ ( $\varnothing 3,5 \text{ mm}$ )	

Foram cortados das pranchas cilindros de 10 mm de diâmetro ao longo das três direcções principais para se obterem amostras das três secções diferenciadas: transversal, radial e tangencial. Depois, os cilindros eram cortados para formarem pequenos discos com 2 mm de espessura, como ilustra a Figura 5.3.



Figura 5.3 – Discos de cortiça semelhantes aos utilizados nos ensaios, retirados das pranchas de reprodução amadia.

Finalmente efectuava-se uma inspecção visual de forma a seleccionar as amostras sem defeitos visíveis na área central do disco de aproximadamente 3 mm de diâmetro. O diâmetro efectivo (de exposição ao gás) era de 3,5 mm, correspondente a uma área de teste de  $9,6 \text{ mm}^2$ . A rejeição das amostras foram de 50 a 80% ou superior no caso das amostras da secção radial. A Tabela 5.1

sumariza os detalhes das amostras ensaiadas. Antes de se efectuar o ensaio de permeação, as amostras eram pesadas e a sua espessura era medida.

### Amostras de cortiça – ensaios de permeabilidade a outros gases

Devido à grande dispersão de resultados obtidos, decidiu-se utilizar a mesma amostra de cortiça em todos os ensaios de permeabilidade a outros gases. Depois de se obter a distribuição de permeabilidades, através do ensaio das 100 amostras, determinou-se que a amostra, devia possuir uma permeabilidade ao hélio entre  $6 \times 10^{-13}$  mol/(Pa.m.s) e  $6 \times 10^{-12}$  mol/(Pa.m.s), já que este intervalo correspondeu a 80% da distribuição obtida.

A Figura 5.4 mostra um aspecto geral da amostra submetida a ensaios de permeação a vários gases (imagens SEM).

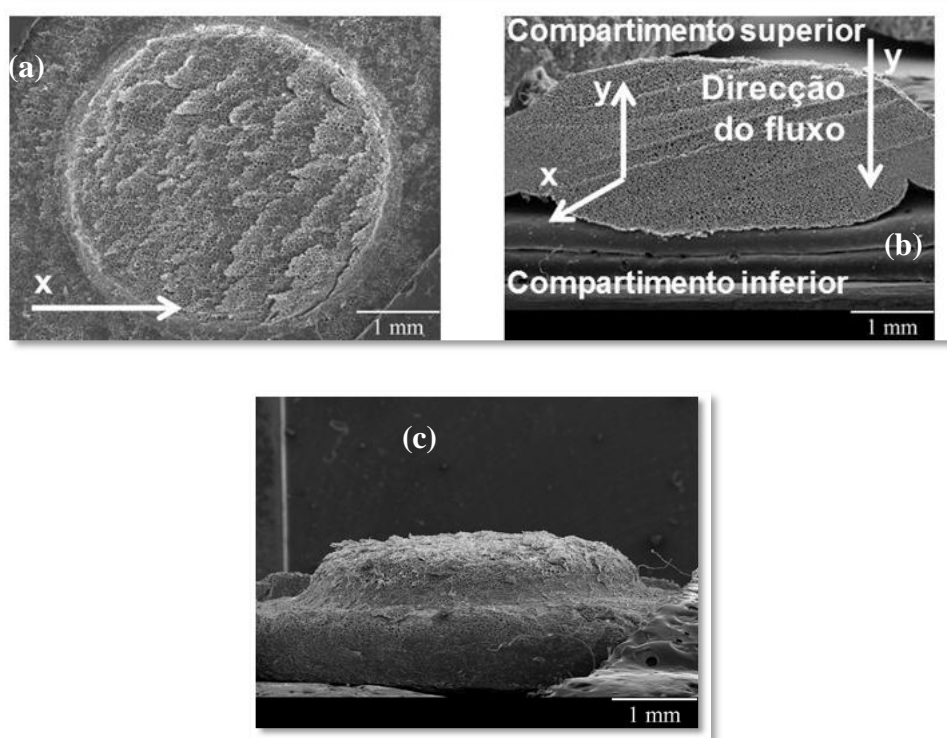


Figura 5.4 – Imagens SEM que ilustram o aspecto geral da amostra submetida a ensaios de permeação observada no microscópio electrónico de varrimento na superfície de entrada de gases (a), numa secção diametral (b) e numa vista geral tridimensional (c).

A amostra que foi submetida ao ensaio mostrou a toda a volta uma coroa circular fortemente comprimida, correspondente à zona de aperto no equipamento, que não recuperou após a libertação; a zona central por onde ocorreu a permeação apresentou-se ligeiramente abaulada com o aspecto de

uma calote circular. Em todas as imagens, a ausência de canais lenticulares é confirmada, o que certifica a homogeneidade da amostra de cortiça escolhida.

#### 5.4.4 Procedimento experimental

##### O porta-amostras

As amostras eram montadas num porta-amostras que foi construído para o efeito, ilustrado na Figura 5.5. O disco de cortiça era apertado entre o corpo do suporte e um cilindro aparafusável, ambos tendo uma abertura perfurada com 3,5 mm de diâmetro. A parte inferior do suporte era substituível permitindo uma fácil alteração da área da amostra exposta ao gás (em conjunto com o cilindro aparafusável). A parte inferior da peça foi construída a partir de uma flange CF16 que era vedada por uma junta de cobre como as utilizadas em sistemas de ultra-alto vácuo. O corpo do porta-amostras foi construído com duas flanges KF40 nas extremidades para uma rápida montagem e desmontagem nos sistemas de teste.

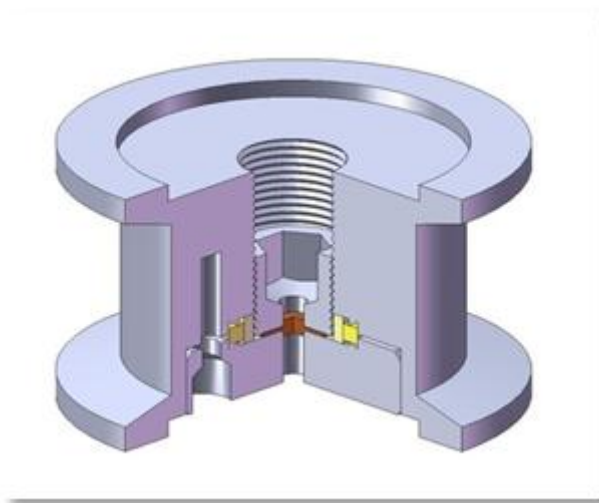


Figura 5.5 – A amostra de cortiça era comprimida entre duas superfícies de aço planas. A área de permeação era de 3,5 mm de diâmetro.

## **Ensaaios de permeabilidade a hélio**

O hélio foi seleccionado como sendo o gás de referência na preparação e optimização dos ensaios de permeabilidade. O hélio foi anteriormente utilizado num estudo detalhado onde se avaliou a variabilidade da permeação ao gás através da utilização de mais de 100 amostras de cortiça provenientes de pranchas de distintas classes de espessuras, correspondentes a diferentes crescimentos anuais, já referidos anteriormente. Para as medições de permeabilidade ao hélio, foi utilizado um detector de fugas do tipo espectrómetro de massa sintonizado no hélio, mencionado no capítulo de “Medição de Microfluxos”.

## **Ensaaios de permeabilidade a outros gases**

Os ensaios de permeabilidade a outros gases foram efectuados através do método de subida de pressão. Os detalhes estão ilustrados na Figura 5.6. O sistema de vácuo consistia de uma bomba rotatória (E2M5, Edwards) e de uma turbomolecular (5080, Alcatel), que produzia uma pressão inferior a  $5 \times 10^{-6}$  mbar. A parte do permeado também se encontrava ligada a um manómetro capacitivo de alta exactidão (Baratrão 690A MKS) utilizado para monitorizar a subida de pressão devido à permeação do gás pela cortiça. O lado da alimentação encontrava-se ligado a uma bomba rotatória, à garrafa de gás de teste e a um manómetro (Baratrão de 5 bar, MKS), que monitorizava a pressão de alimentação. A pressão do permeado era medida por um período de tempo suficiente até se atingir uma subida de pressão com declive constante, de forma a garantir que se atingiu o estado estacionário. Cada ensaio de permeabilidade teve a duração de 1 dia, tipicamente.

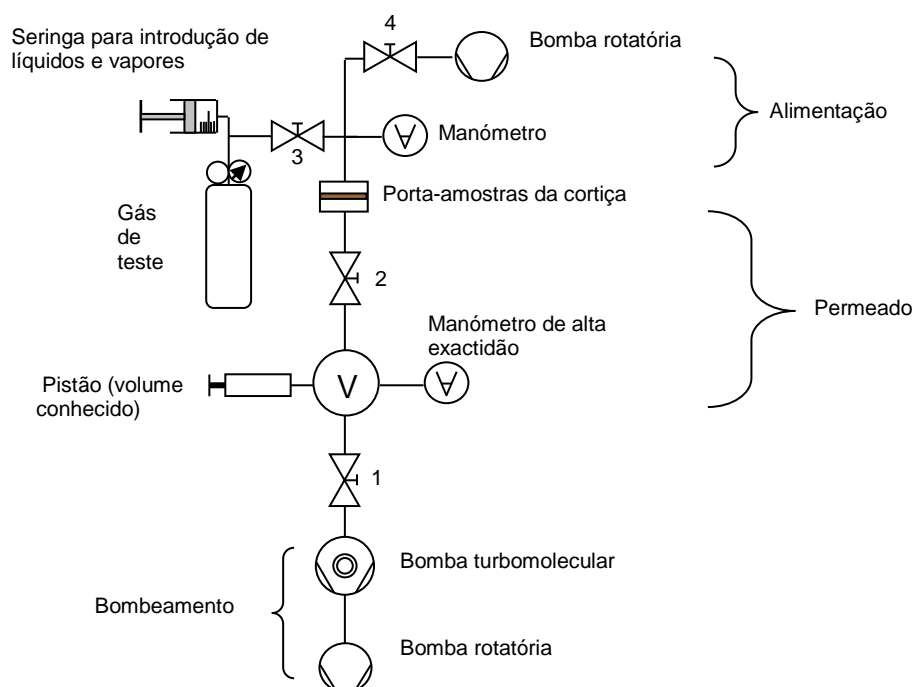


Figura 5.6 – Esquema de montagem dos ensaios de permeabilidade da cortiça a gases utilizando o método da subida de pressão.

### 5.4.5 Resultados

#### Ensaio da permeabilidade ao hélio

A Figura 5.7 ilustra os resultados típicos para três amostras distintas, adquiridos pelo detector de fugas. Inicialmente, o fluxo de hélio começa a subir muito lentamente e de seguida aumenta, até que atinge um estado estacionário. A amostra 1 foi obtida da prancha 2B com secção tangencial, a amostra 2 foi obtida da prancha 3B com secção radial e a amostra 3 foi retirada da prancha 3.

O tempo necessário para se obter um valor constante pode ser descrito pelo parâmetro denominado *time-lag*, obtido através da intersecção da tangente com o eixo dos xx quando se atinge um declive constante, como se encontra ilustrado na Figura 5.7 (b). Nas amostras indicadas os *time-lag* obtidos foram de  $\theta_1 = 678$  s,  $\theta_2 = 536$  s e  $\theta_3 = 107$  s.

Apesar das taxas de fluxo destas três amostras se situarem dentro da mesma ordem de grandeza, as mesmas podiam situar-se até 3 ordens de grandeza como se ilustra na Figura 5.7.

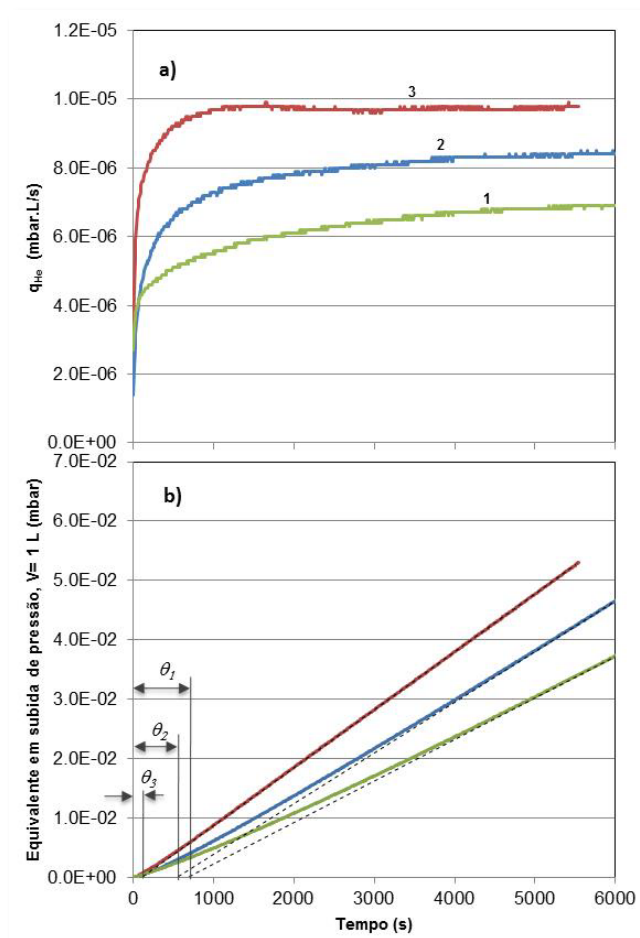


Figura 5.7 – (a) Três ensaios de permeação ao hélio adquiridos no detector de fugas; (b) o mesmo que em (a) convertido para o equivalente num ensaio de subida de pressão considerando o volume do permeado igual a 1 L. Verificam-se diferentes *time-lag* para os três ensaios.  $\theta_1 = 678$  s,  $\theta_2 = 536$  s;  $\theta_3 = 107$  s.

Na Figura 5.8 a permeabilidade média é representada graficamente para todas as classes de pranchas. Verificou-se que as amostras provenientes de pranchas mais finas permeiam menos que as amostras retiradas de pranchas de espessura superior. A permeabilidade média obtida para a prancha 1B é 10 vezes inferior à verificada nas amostras obtidas da prancha 3 (ou 3B); também ficou claro que a cozedura da cortiça reduz a permeabilidade média.

Na Figura 5.8 também está representado o desvio-padrão para as classes apresentadas. Verifica-se facilmente que o desvio-padrão é superior ao valor médio na maioria das classes. Apenas a classe 1 apresenta um valor inferior mas também é a classe com o menor número de amostras testadas

(somente 9). Este facto sugere que a distribuição da propriedade em estudo, não é normal e desta forma, o desvio-padrão não possui qualquer significado.

Não foi verificada uma diferença sistemática entre secções. Qualquer pequena diferença obtida ficou condicionada pela grande dispersão de resultados obtidos.

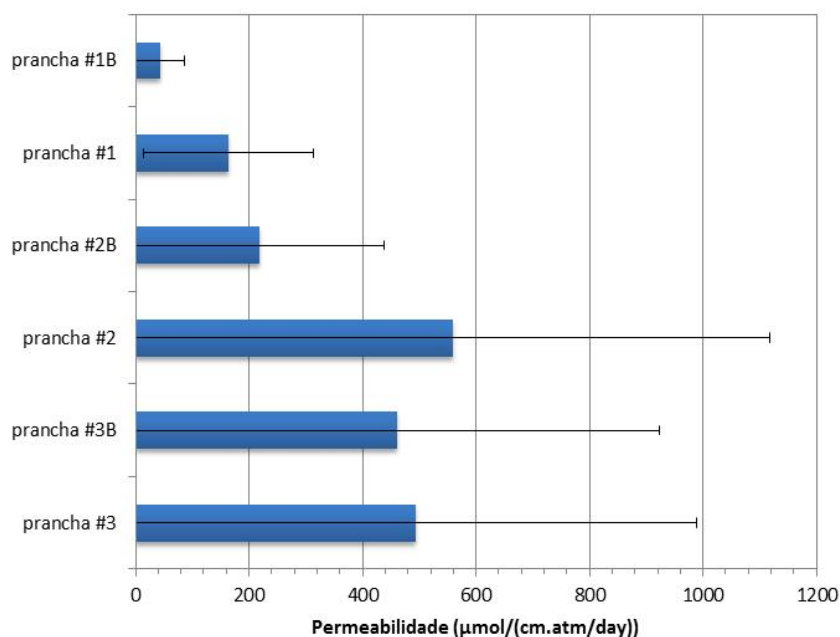


Figura 5.8 – Permeabilidade média e desvio padrão das amostras testadas retiradas de diferentes pranchas. A variabilidade é tão grande que o desvio padrão obtido é igual ou superior ao valor médio, em cinco das seis classes testadas.

Na Figura 5.9 está ilustrada a distribuição de frequências para todos os tipos de amostras estudados. Os resultados foram agrupados em classes de permeabilidade crescente de forma a minimizar o efeito do número reduzido de amostras. A escala à esquerda refere-se à frequência da densidade e a escala à direita representa a probabilidade acumulada.

Pela Tabela 5.2 verifica-se que os valores da permeabilidade obtidos para as diversas amostras cobrem uma gama de 3 ordens de grandeza. A distribuição exibe um pico bastante claro para valores mais baixos de permeabilidade ( $< 100 \mu\text{mol}/(\text{cm.atm.dia})$ ), mas também se verifica uma contribuição significativa para valores mais elevados de permeabilidade. Este comportamento é semelhante à conhecida distribuição  $\gamma$  utilizada em estatística. Contudo, neste caso, a contribuição dos valores mais elevados de permeabilidade parece ser mais significativa do que no caso da distribuição  $\gamma$ .

Tabela 5.2 – Resumo dos resultados obtidos das amostras testadas.

	Prancha #1			Prancha #2			Prancha #3		
	radial	tangencial	transversal	radial	tangencial	transversal	radial	tangencial	transversal
Nr de amostras	5	5	5	5	4	5	5	0	4
Permeabilidade média	359.2	1385.8	273.3	605.0	304.1	1281.4	228.3	0.0	217.7
Desvio padrão	403.2	1424.3	343.8	182.6	338.0	1180.7	253.7	0.0	157.0
Permeabilidade média geral	439.9								
Desvio padrão geral	585.3								
Gama de permeabilidade	1.1...2522								
Moda (década)	70...80								
95% Percentil	1780								
	Prancha #1 (cozida)			Prancha #2 (cozida)			Prancha #3 (cozida)		
	radial	tangencial	transversal	radial	tangencial	transversal	radial	tangencial	transversal
Nr de amostras	6	5	5	15	15	8	5	5	5
Permeabilidade média	1207.9	174.6	385.7	76.7	218.1	859.9	35.4	89.2	50.8
Desvio padrão	1460.5	176.4	237.5	61.6	292.5	1543.5	31.0	123.6	39.4
Permeabilidade média geral	236.7								
Desvio padrão geral	551.2								
Gama de permeabilidade	1.8...3404								
Moda (década)	10...20								
95% Percentil	670								

A diferença entre as amostras cozidas e não cozidas é perceptível na Figura 5.9. Quase 40% das amostras cozidas apresentam valores de permeabilidade abaixo dos 100  $\mu\text{mol}/(\text{cm}.\text{atm}.\text{dia})$ , enquanto que apenas 7% das amostras não cozidas apresenta valores na mesma gama. A contribuição para os valores mais elevados de permeabilidade é mais notável no caso das amostras não cozidas.

O percentil de 95% descreve o número abaixo do qual se verifica 95% de probabilidade da permeabilidade de uma determinada amostra. O percentil de 95% é 670  $\mu\text{mol}/(\text{cm}.\text{atm}.\text{dia})$  para as amostras cozidas mas para as amostras não cozidas este valor é superior ao dobro (1780  $\mu\text{mol}/(\text{cm}.\text{atm}.\text{dia})$ ).



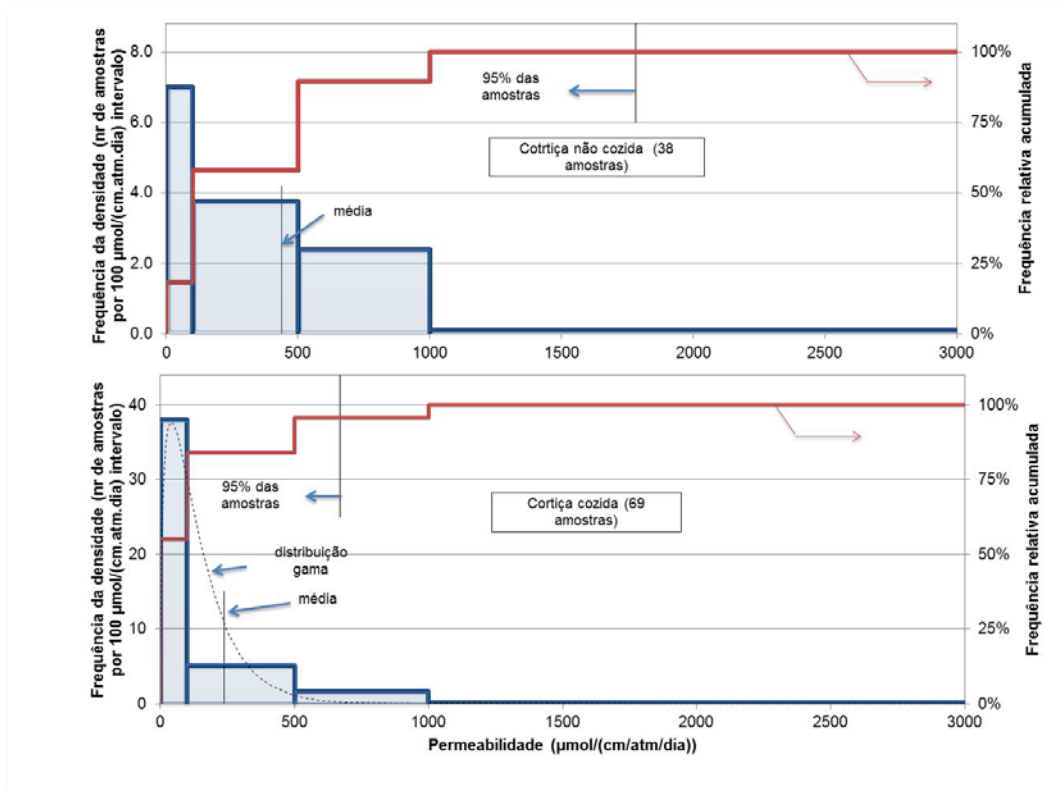


Figura 5.9 – Distribuição de probabilidade para as amostras de cortiça, cozidas e não cozidas. As amostras cozidas apresentam permeabilidades mais baixas. Deve observar-se o valor médio e o percentil 95%. A distribuição referente às amostras cozidas é semelhante a uma distribuição  $\gamma$ .

Ao dispor os resultados conforme ilustra a Figura 5.10 é possível obter-se mais informação referente à frequência de distribuição. Torna-se evidente uma gama vasta de valores. Também é clara a diferença entre os dois conjuntos de amostras e a contribuição significativa dos valores acima da média e acima da moda.

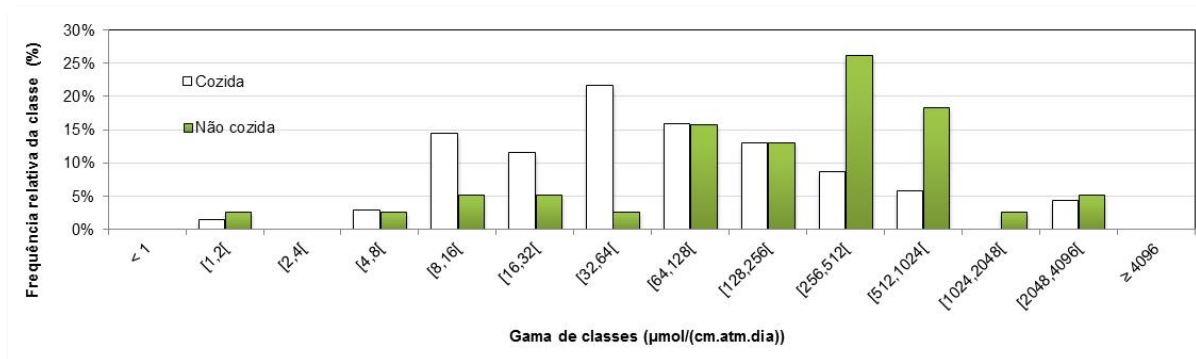


Figura 5.10 – Histograma de frequências de permeabilidade.

### Ensaio de permeabilidade a outros gases

A permeabilidade também foi medida para o azoto, oxigénio, dióxido de carbono e para o tetrafluoreto (R-134a), utilizando-se a técnica da subida de pressão. Estes ensaios foram efectuados na mesma amostra de forma a evitar a variabilidade dos resultados. Foram efectuadas pelo menos três medições para cada gás. A Tabela 5.3 sumariza os resultados obtidos para a amostra estudada. A permeabilidade para os gases mais pesados é consideravelmente inferior em relação aos gases mais leves, como o esperado. A razão de  $q_{N_2}/q_{He}$  é 0,36 e  $q_{O_2}/q_{He}$  é 0,32. Estas razões podem ser utilizadas para efectuar a conversão das medições efectuadas para o hélio para o azoto e o oxigénio. Desta forma, a Figura 5.8 e a Figura 5.9 podem ser convertidas de forma a descreverem a permeação para esses gases.

Tabela 5.3 – Taxa de permeação adquirida a partir de uma amostra de cortiça para os diversos gases ensaiados.

Gás permeado	Massa (Da)	Taxa de permeação normalizada*
He	4	$2,61 \times 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	28	$1,03 \times 10^{-5}$
O <sub>2</sub>	32	$9,09 \times 10^{-6}$
CO <sub>2</sub>	44	$8,63 \times 10^{-6}$
R134a	102	$5,56 \times 10^{-6}$

\*Normalizada para 273,15 K e 1013,25 mbar de pressão de alimentação.

### 5.4.6 Discussão

#### Permeabilidade da cortiça ao hélio

Uma das principais conclusões desta secção é a variabilidade notável da permeabilidade da cortiça, mesmo na ausência de heterogeneidades macroscópicas. Apesar das amostras de cortiça cozida apresentarem uma maior proporção nos valores mais baixos de permeabilidade, verifica-se uma dispersão de valores de aproximadamente três ordens de grandeza, em ambos os casos. Este resultado sugere que as amostras de cortiça ainda apresentam uma heterogeneidade considerável.

Este tipo de variabilidade também foi descrito por outros autores (ver, por exemplo, os trabalhos publicados por Karbowski [79] e Mills [98]). Como já foi referido, todos os resultados publicados referentes à permeabilidade da cortiça, estão relacionados à permeação do oxigénio pela cortiça comprimida simulando as mesmas condições das rolhas de vinho. A partir dos resultados da permeação pode deduzir-se a permeabilidade tendo em consideração as dimensões típicas de uma rolha de cortiça no gargalo: 44 mm de comprimento e 18,5 mm de diâmetro.

Através da utilização do método *Mocon*, Godden *et al.* mediu uma variação superior a mil vezes (entre 0,0001 a 0,1227 mL/dia/rolha) em 12 amostras, três anos após o engarrafamento [99]. Lopes *et al.* utilizou um método colorimétrico melhorado para medir a entrada de oxigénio na garrafa nas mesmas condições que ocorrem nas garrafas engarrafadas. Para as rolhas de cortiça natural verificou que os valores se encontravam entre  $0,24 \pm 0,16$  e  $0,50 \pm 0,30$  mg/L/mês (correspondente a uma variação de 10 vezes), em 16 amostras introduzidas em garrafas de 0,35 L [100]. Num trabalho diferente, os mesmos autores estudaram a cinética do ingresso do oxigénio em função da posição de armazenamento das garrafas (vertical ou horizontal) [101]. Na posição vertical os autores mediram taxas entre 0,1 e 2,7  $\mu$ L/dia (correspondente a uma variação de 27 vezes), em 8 amostras provenientes de dois tipos de cortiça distintos, por um período entre 2 e 12 meses, após o engarrafamento.

Num outro artigo, Hart cita o trabalho efectuado por *Southcorp Wines*, no qual foi avaliada a permeação de oxigénio em 35 rolhas, apresentando resultados com uma grande variabilidade: de 0,001 a 1,0 mL/dia [102]. Silva *et al.* efectuaram um estudo em que comparavam a performance de rolhas sintéticas e naturais, verificando uma taxa de transmissão de oxigénio de 0.078-0.0083 mL/rolha/dia [103].

Todos os resultados desses estudos foram convertidos em valores de permeabilidade e foram comparados com os resultados obtidos neste trabalho (Figura 5.11). Os resultados obtidos nesta secção sobrepõem-se em duas ordens de grandeza em relação aos resultados de outros autores e apresentam uma variabilidade semelhante. Contudo, este trabalho revela que a cortiça seca e não comprimida apresenta uma permeabilidade 10 vezes superior. Este facto pode considerar-se razoável porque a compressão da cortiça poderá bloquear alguns caminhos à passagem de fluxos gasosos e desta forma, diminuir o valor da permeabilidade.

Não foi encontrada nenhuma correlação entre as diferentes secções e a permeabilidade. Contudo, foi mais difícil obter amostras com secção tangencial porque a maior parte dos defeitos encontrados verificam-se através deste plano. É por este motivo que as rolhas de cortiça são sempre perfuradas de forma a manter os defeitos perpendiculares em relação ao eixo cilíndrico da rolha [81].

A partir da Tabela 5.1 verifica-se que a cozedura reduz tipicamente a densidade da cortiça. Quando a cortiça é cozida, as amostras aumentam o seu volume através da expansão maioritariamente da direcção radial [104]. Este facto sugere que a permeabilidade pode estar relacionada com a densidade da amostra. Esta relação encontra-se ilustrada na Figura 5.12 para todas as amostras agrupadas como na Figura 5.8.

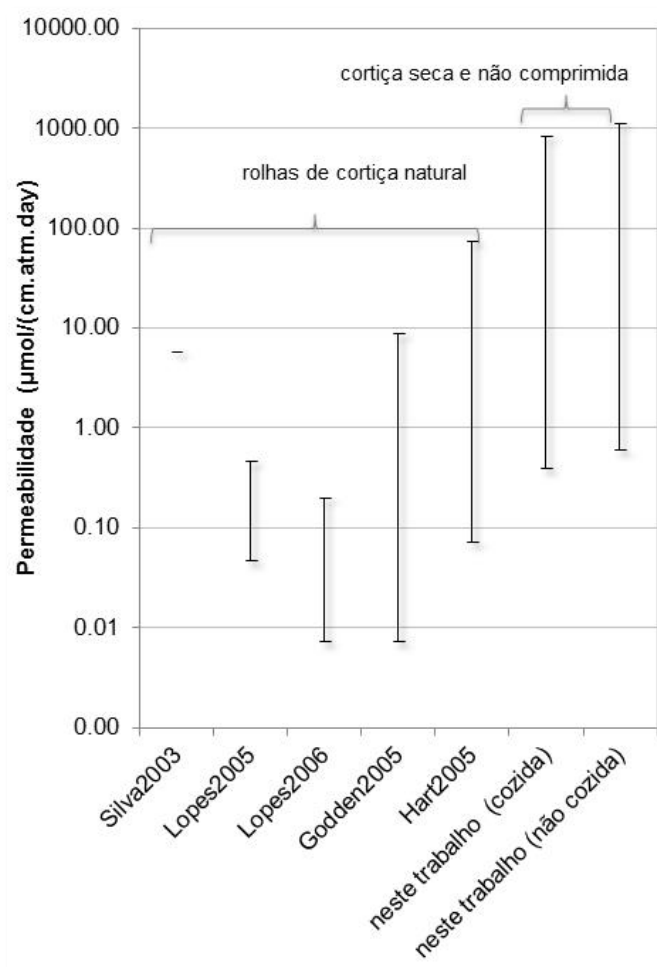


Figura 5.11 – Comparação da permeabilidade ao oxigénio equivalente com os resultados publicados por outros autores. Para o cálculo da permeabilidade foi considerada uma rolha com 44 mm de comprimento e 18,5 mm de diâmetro, a partir das taxas de transmissão de oxigénio obtidas pelas seguintes referências: Silva [103], Lopes [100], Lopes [101], Godden [99] e Hart [102]. Exceptuando os valores de Lopes, a permeabilidade foi medida em cortiça que se encontrava seca.

As amostras cozidas são de facto menos densas e para ambos os conjuntos (cozido e não cozido), quanto maior é a densidade, mais baixa é a permeabilidade média.

As pranchas de menor espessura possuem tipicamente densidades mais elevadas e a prancha 1 possui a permeabilidade média mais baixa. Verificou-se que nas pranchas mais finas existe uma maior proporção das células mais pequenas e as paredes celulares são mais grossas [84]. Portanto, está presente mais parede celular que aumenta a barreira reduzindo desta forma o fluxo gasoso. Consequentemente é compreensível porque é que este tipo de amostra possui uma menor permeabilidade.

Na cortiça as paredes celulares são onduladas devido à tensão do crescimento [84]. Quando a cortiça é cozida, as paredes libertam essa tensão retornando parcialmente ao seu volume original. Este facto explica a expansão celular e a densidade baixa deste tipo de amostras, mas não explica a diminuição da permeabilidade média observada. A razão por detrás desta ocorrência requer mais investigação porque parece que o cozimento também afecta os caminhos de permeação do gás. Desta forma, é importante compreender o mecanismo de permeação do gás pela cortiça.

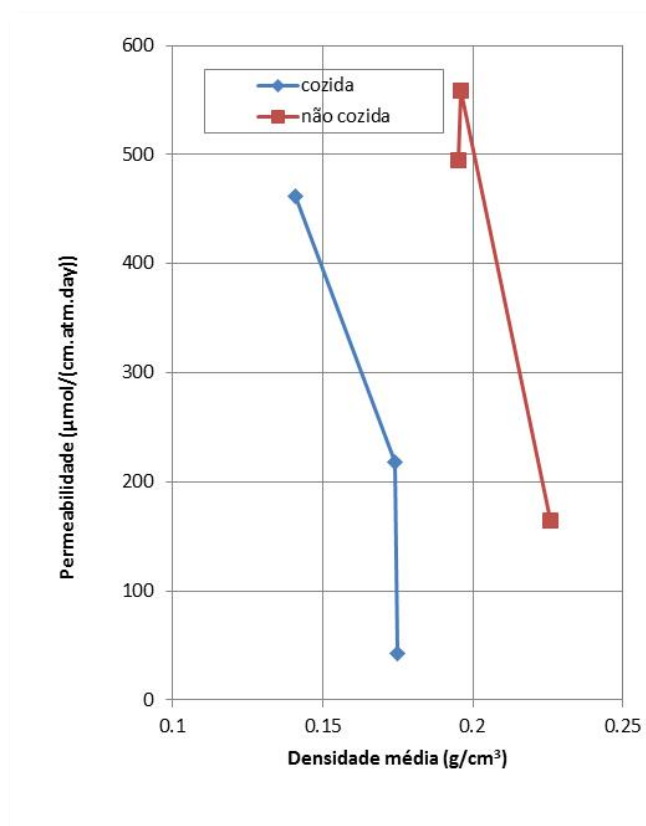


Figura 5.12 – Permeabilidade em função da densidade para os resultados agrupados por classe de prancha como ilustrado na Figura 5.8; quanto mais baixa a densidade, maior a permeabilidade média. As amostras cozidas apresentaram uma permeabilidade inferior que as amostras não cozidas, apesar de possuírem uma densidade inferior.

### Permeabilidade da cortiça a outros gases – determinação do diâmetro do plasmodesmata

Considerando o conceito de condutância utilizada na tecnologia de vácuo, a taxa de fluxo,  $q$ , é dada por [105]:

$$q = C \cdot \Delta p \quad \text{equação 5.1}$$

Onde  $C$  é a condutância equivalente da amostra, que se encontra sobre a diferença de pressão  $\Delta p$ . Quando o fluxo é molecular e assumindo que atravessa tubos de secção circular de comprimento arbitrário, a condutância é dada por [1]:

$$C = \frac{\pi}{16} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} d^2 \frac{14 + 4 \frac{l}{d}}{14 + 18 \frac{l}{d} + 3 \left(\frac{l}{d}\right)^2} \quad \text{equação 5.2}$$

Onde  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura,  $M$  é a massa molar e  $l$  e  $d$  são o comprimento e diâmetro do tubo, respectivamente. O termo da raiz quadrada é a velocidade média das partículas do gás dada pela distribuição de Maxwell Boltzmann e é característica do fluxo molecular ou de Knudsen, em qualquer tipo de conduta. Desta forma, se o fluxo for molecular, deve esperar-se uma dependência do fluxo,  $q$ , com  $M$ , tal que:

$$q = a \sqrt{\frac{1}{M}} \quad \text{equação 5.3}$$

Na Figura 5.13, apresentam-se os resultados da Tabela 5.3 através da aplicação da equação 5.3. Verifica-se que todos os pontos referentes a cada gás ensaiado, estão sobrepostos sobre uma linha de ajuste cujo declive  $a = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mbar.L/s. Da}^{-1/2}$ . Este resultado confirma que os gases fluem pela cortiça através de um regime molecular. Na secção seguinte, irá verificar-se que os vapores e os líquidos não possuem este tipo de comportamento.

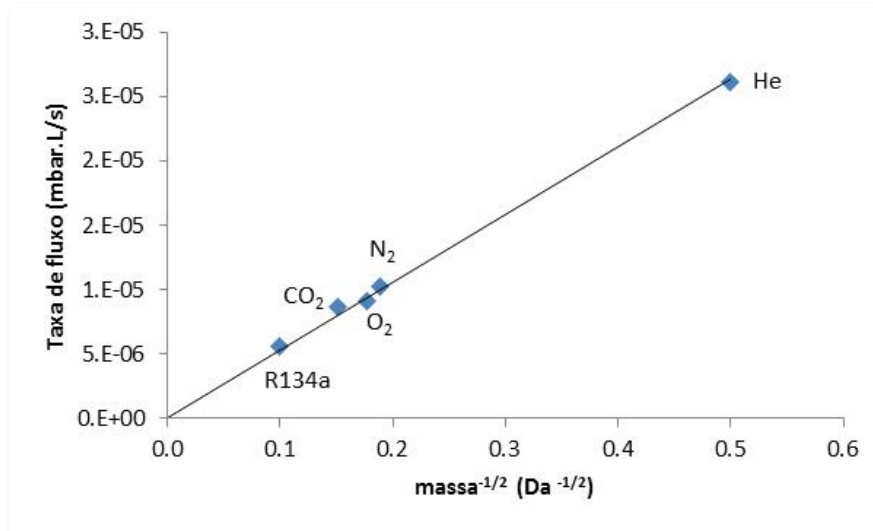


Figura 5.13 – Taxa de permeação (fluxo) descrito pela equação 5.3. O fluxo gasoso é maioritariamente molecular via pequenos canais existentes na amostra de cortiça (plasmodesmata).

A partir do declive obtido é possível obter-se informação relativamente à condutância equivalente da cortiça. Sabe-se que a cortiça é um material celular, com células ocas sendo composta maioritariamente pela parede celular e gás. Os canais existentes entre as paredes celulares (plasmodesmata) parecem ser a via principal para o transporte dos gases. Desta forma, é possível modelar a cortiça como sendo a composição de várias pequenas condutâncias,  $C$ , entre os volumes de cada célula, em série e em paralelo, como ilustra a Figura 5.14. Desta forma, a condutância equivalente é dada por:

$$C_{eq} = \frac{m}{n} C \quad \text{equação 5.4}$$

Combinando a equação 5.1, equação 5.2 e a equação 5.4 obtém-se uma relação entre  $q$  e  $d$ , o diâmetro dos canais. Essa equação pode ser resolvida numericamente. Se esses canais de pequenas dimensões forem a principal via para a passagem do fluxo gasoso, então  $d$  deve aproximar-se do seu diâmetro, ou pelo menos, do diâmetro aberto. O termo diâmetro aberto tem em consideração o facto de os canais poderem estar entupidos parcialmente com os resíduos do citoplasma. Neste caso, pode afirmar-se que a permeação na cortiça é feita através de pequenos “canais” em vez de sorção seguida de difusão como acontece no transporte das membranas densas [106], [107], [108], [109], [110].

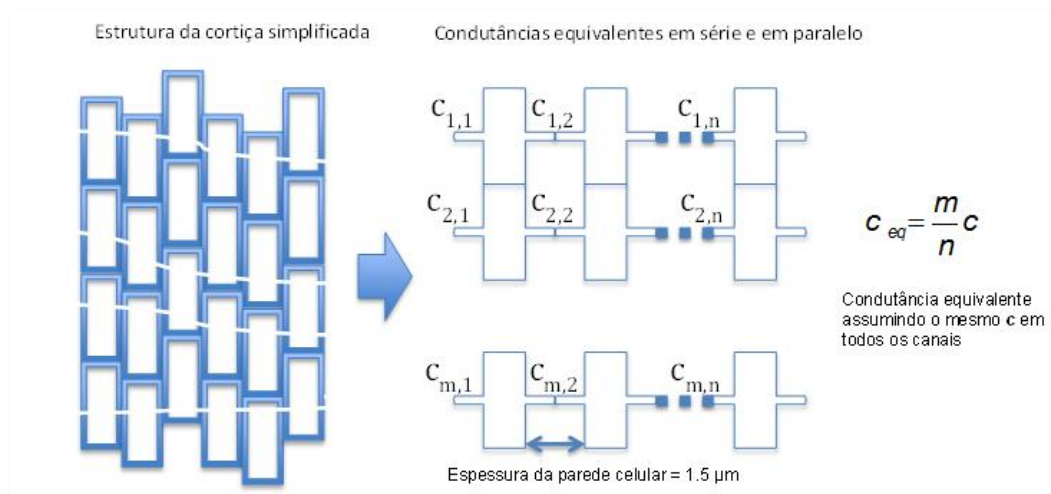


Figura 5.14 – A cortiça pode ser descrita como sendo o conjunto de muitos volumes pequenos (células) despostos em série e em paralelo, com a existência de pequenos canais entre eles, os plasmodesmata.

A Figura 5.15 exibe uma imagem TEM das paredes da célula da cortiça, referente à amostra testada, onde é possível visualizar com clareza os plasmodesmata. Como já foi referido anteriormente, os plasmodesmata são canais que atravessam a parede celular que acabam por ficar preenchidos com resíduos posteriormente à morte celular.

Das imagens obtidas por TEM, também foi observado que os plasmodesmata se encontravam preenchidos com um material de densidade inferior (região mais escura indicada na Figura 5.15), que o material constituinte da parede celular.

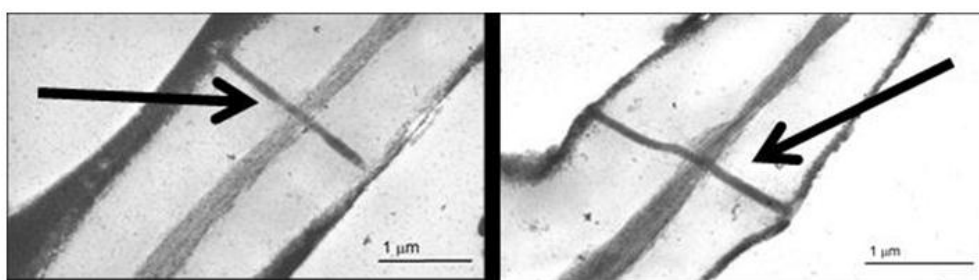


Figura 5.15 – Imagens TEM da parede celular da cortiça. Os plasmodesmata estão evidenciados pelas setas em ambas as imagens.



De uma forma simplificada, considerando que as células da cortiça possuem a forma de pequenos cubos com cerca de 30  $\mu\text{m}$  de lado e cuja parede celular possui 1,5  $\mu\text{m}$  de espessura, é possível calcular quantos canais, em série e em paralelo, existem numa determinada área da amostra de cortiça. A relação entre  $q$  e  $d$ , encontra-se na Figura 5.16, considerando uma área de permeação de 3,5 mm em diâmetro (10690 condutâncias em paralelo) e 2,1 mm de espessura (72 condutâncias em série). As três curvas descrevem diferentes quantidades de canais presentes (1, 3 e 10), entre cada duas células de cortiça. A gama de  $q$ , cobre toda a gama de permeação medida para o hélio.

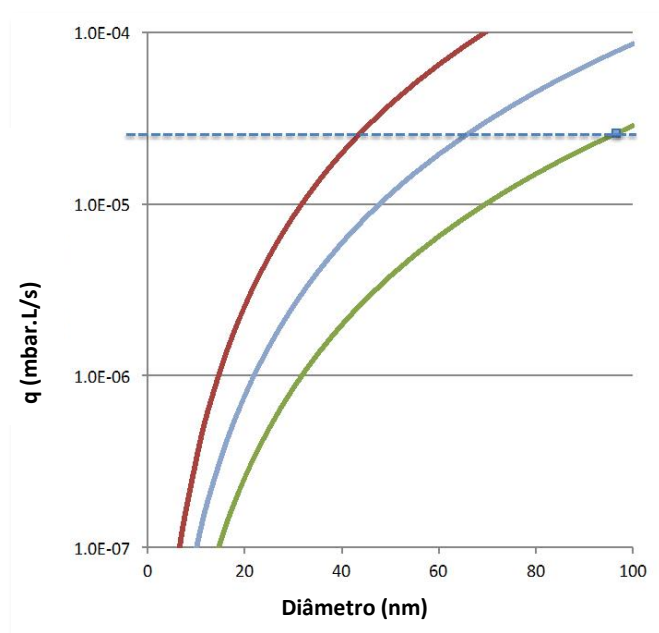


Figura 5.16 – A taxa de fluxo numa amostra de cortiça pode ser modelada em função do diâmetro aberto dos canais e do número desses canais entre cada duas células. A linha a tracejado indica a taxa de fluxo medida para a amostra de cortiça indicada anteriormente.

A linha a tracejado corresponde à taxa de fluxo da amostra referida anteriormente. Neste amostra o diâmetro em média do canal aberto é 97 nm, se considerarmos apenas um canal entre cada duas células. Se existirem 10 canais, então cada canal deve possuir cerca de 45 nm de diâmetro aberto. Estes diâmetros são a confirmação que o fluxo se encontra em regime molecular já que o livre percurso médio à pressão atmosférica é dessa ordem de grandeza ou superior.

### **5.4.7 Conclusões**

Este trabalho permitiu uma avaliação abrangente da permeabilidade da cortiça não comprimida a vários gases. Foi usada com sucesso, uma técnica de medição de microfluxos para medição da permeabilidade, utilizando um detector de fugas (espectrómetro de massa a hélio). Esta técnica de medição de microfluxos permitiu a obtenção de resultados rápidos e quantitativos, num intervalo de diversas ordens de grandeza e cujos resultados se encontram rastreáveis a unidades SI.

Os defeitos naturais da cortiça não parecem a razão principal da grande variabilidade de resultados referentes à permeação a gases observada em outros autores em rolhas de espessura considerável, já que neste estudo o resultado obtido foi semelhante mas em amostras de espessura muito mais fina. Porém, verificou-se que a densidade da cortiça e o processo de cozedura são factores que afectam a permeabilidade média.

As distribuições de permeabilidade medidas não são Gaussianas, exibindo uma extremidade alongada para os valores mais elevados de permeabilidade.

O modelo de transporte molecular através de poros ajusta-se aos resultados de permeabilidade aos diversos gases estudados. Pode concluir-se que o fluxo é molecular para o transporte dos gases já que a permeação exibe uma dependência típica com a massa do permeado.

Foi utilizada com sucesso o conceito de condutância proveniente da tecnologia de vácuo. A permeação de gases através da cortiça pode ser descrita através do fluxo existente em diversas pequenas condutâncias em série e em paralelo, com secção transversal cilíndrica e diâmetro na gama dos nm. Os cálculos teóricos referentes ao diâmetro do poro e ao número de canais existentes entre células estão em concordância com os resultados publicados na literatura.

Deve chamar-se a atenção que os resultados foram obtidos para a cortiça não comprimida e que desta forma não podem ser directamente aplicados a rolhas de cortiça. Contudo, estes resultados fornecem uma visão clara da permeabilidade da cortiça, como material natural, para diversos gases.

O próximo passo será verificar se o comportamento de vapores e líquidos é semelhante ao verificado para os gases.

## 5.5 A interacção da cortiça com vapores e líquidos

### 5.5.1 Introdução e objectivos

O objectivo desta secção é descrever o estudo da permeabilidade da cortiça à água e ao etanol (vapores e líquidos), de forma a compreender os mecanismos de transporte envolvidos, em comparação com os resultados obtidos anteriormente para os gases. Os coeficientes de permeabilidade (vapores e líquidos) foram obtidos pelo método de medição de microfluxos *VAp*. Como se descreverá, os resultados obtidos, tanto para os vapores como para os líquidos, foram acima dos valores previsíveis por fluxo molecular ou de *Knudsen* (transporte efectuado através do plasmodesmata). Parte do mecanismo de transporte da água e do etanol, pela cortiça, é explicada através da solubilização desses componentes na cortiça e consequente difusão pela parede celular.

Foram medidos os coeficientes de sorção para a água e para o etanol através da técnica de termogravimetria. Os coeficientes de difusão para as mesmas espécies foram medidos através da técnica de *time-lag* (cujos valores serão comparados com os valores encontrados na literatura).

### Armazenamento de garrafas de vinho

Os enólogos referem que o armazenamento a longo prazo das garrafas na posição vertical irá condicionar a qualidade do vinho porque a cortiça acabará por secar permitindo que algum ar entre para a garrafa, destruindo gradualmente o vinho. O armazenamento vertical deve ser utilizado apenas num curto prazo temporal, com vinhos a serem consumidos enquanto novos. Segundo os enólogos, a situação ideal de armazenamento de garrafas para envelhecimento do vinho é na posição horizontal. Nesta posição a cortiça permanece humedecida o que provoca aumento de volume prevenindo qualquer entrada de ar para dentro da garrafa. Segundo Mas *et al.* [111], as garrafas seladas com rolhas de cortiça, proporcionam uma melhor conservação do vinho quando permanecem armazenadas na horizontal, visto que o armazenamento vertical poderá conduzir a uma maior oxidação do mesmo. Contudo, Lopes *et al.* [101] verificou que a posição de armazenamento tem pouca influência na transferência da taxa de oxigénio, na maior parte dos sistemas de vedação testados. Skouroumounis *et al.* [91] também verificou que a orientação das garrafas durante o armazenamento tem pouco efeito na sua composição ou nas suas propriedades sensoriais, nos diversos vinhos examinados.

Por este motivo o estudo que se descreve neste trabalho é relevante para a indústria vinícola. Permitirá contribuir para se otimizar o processo de envelhecimento do vinho: se no período de armazenamento das garrafas, estas devem permanecer verticalmente (com a cortiça em contacto com o vinho) ou

horizontalmente (com a cortiça em contacto com o vapor). Os resultados obtidos podem contribuir para a clarificação desta ideia não muito consensual.

### 5.5.2 Estudos sobre a interacção da cortiça com vapores e líquidos

Existem poucos estudos que caracterizem a interacção entre a cortiça com vapores e líquidos. Na literatura podem encontrar-se estudos sobre a cortiça e a sorção de materiais pesados [112], [113], [114], a sorção e difusão de compostos fenólicos [115] e a sorção de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) [116], [117]. Nestes estudos a cortiça é referida como sendo um material não inerte, que interage com os diversos componentes. Não se conhece qualquer tipo de estudo referente ao transporte de etanol (vapor ou líquido) pela cortiça [118], [119], [120], [121].

#### A água e a cortiça

Existem diversos estudos referentes à absorção e difusão da água pela cortiça. Rosa *et al.* [118] obteve os coeficientes de difusão para a água a 20°C e a 90°C ao longo das direcções paralela e perpendicular em relação à direcção radial de cortiça cozida, através da imersão em água e pela introdução de eléctrodos na cortiça de forma a medir-se a resistência eléctrica entre eles. Adão *et al.* [119], também obteve os coeficientes de difusão da cortiça ao vapor de água a 25°C, através da sua exposição numa atmosfera saturada de vapor de água. A absorção de água foi estudada através da monitorização de alterações de massa [118], [119], volume e dimensões lineares da cortiça durante um determinado período temporal [118], na qual a água causa a expansão da cortiça - inchamento ou *swelling* [118].

Também foi realizado um estudo da absorção de vapor de água em cortiça crua para várias amostras de diferentes geometrias, medidas a diferentes temperaturas num intervalo de pressões relativas distintas [120]. Verificou-se que a absorção de água causa um inchamento da cortiça, como acontece com a madeira, devido à presença de celulose na composição da cortiça.

### 5.5.3 Métodos experimentais

#### Medição de permeabilidade

Neste estudo os vapores e os líquidos escolhidos nos ensaios de permeabilidade são semelhantes aos componentes típicos presentes numa garrafa de vinho, num estado estacionário (permeabilidade constante ao longo do tempo). Uma das amostras utilizadas neste estudo da interacção da cortiça com os vapores e líquidos (água e etanol) é a mesma utilizada na secção anterior quando se realizaram os estudos da cortiça com os diversos gases referidos.

A permeabilidade ao hélio é considerada o valor de referência e uma forma de verificar o estado da amostra ao fim de cada ensaio a outras espécies (seja em vapor ou líquido).

Foram testadas diversas amostras contudo só se apresentam os resultados de duas (denominadas A e B). Os coeficientes de permeabilidade da amostra A foram medidos para os seguintes componentes, e pela seguinte ordem: hélio, vapor de etanol, hélio, vapor de água, hélio, etanol líquido e finalmente, a quatro ensaios consecutivos de hélio (um por dia, durante 4 dias seguidos). Os últimos ensaios foram repetidos visto que a permeabilidade ao hélio verificada após o contacto da amostra com o etanol (líquido), baixou drasticamente. Por este motivo, não era viável efectuar um ensaio a água líquida e consequentemente, esta medição teve de ser realizada noutra amostra.

A permeabilidade da amostra B foi obtida para o hélio, vapor de etanol, hélio, vapor de água, água líquida e finalmente, hélio. Mais uma vez, o contacto com o líquido alterou a permeabilidade ao hélio e esta amostra não pode ser testada ao etanol líquido.

Deve mencionar-se que não é possível proceder a uma comparação entre os valores de permeabilidade obtidos para as duas amostras já que existe uma considerável variabilidade dos valores de permeabilidade de vapor de água e de vapor de etanol, para ambas as amostras.

### **Procedimento experimental dos ensaios de permeabilidade a vapores e líquidos**

Utilizou-se o detector de fugas a hélio ADIXEN para a medição da permeabilidade das amostras ao hélio. Para os restantes vapores e líquidos, foi utilizada a técnica  $V/p$ . A única diferença dos ensaios de permeabilidade a gases para os ensaios de permeabilidade a vapores e líquidos, encontra-se na forma em que são introduzidos os mesmos.

A introdução dos vapores e dos líquidos era efectuada através da utilização de uma seringa graduada. Para cada vapor estudado, a pressão de alimentação tinha de ser consideravelmente inferior à pressão de vapor, de forma a evitar-se alguma condensação do vapor junto à amostra.

Na Tabela 5.4 estão descritas as condições iniciais nos ensaios de permeabilidade a vapores, para ambas as amostras.

Os ensaios de permeabilidade aos líquidos foram efectuados através do enchimento da parte superior do porta-amostras com cerca de 5 ml de líquido. Nesta situação, o porta-amostras tinha de permanecer totalmente na vertical, de forma a garantir a existência de contacto directo da amostra com o líquido, por acção gravítica.

Tabela 5.4 – Pressão de vapor inicial e máxima variação registada para as amostras A e B.

	Pressão de vapor (mbar) (a 22°C)	Pressão de alimentação (mbar)		Variação máxima da pressão de alimentação (mbar)	
		Amostra A	Amostra B	Amostra A	Amostra B
Água	26,4	17,7	16,6	-2,76	-3,82
Etanol	66,5	40,2	35,1	-3,45	-5,02

Depois de se efectuar o ensaio a líquido, cada amostra de cortiça (A e B) foi colocada numa estufa a aproximadamente 100°C, pelo menos por 24 horas, sem ser desmontada do porta-amostras, para secagem. Após um período de arrefecimento, foi efectuado o ensaio final a hélio.

### Medição dos coeficientes de difusão

A progressão da permeação pode ser separada em duas componentes distintas: estado transitório e estado estacionário. O estado transitório que pode ser obtido pelo parâmetro do *time-lag*, que se define como sendo o tempo necessário para que um fluxo atinja o estado estacionário de permeação, para um volume fechado [122].

Os coeficientes de difusão,  $D$  (m<sup>2</sup>/s), foram calculados através da seguinte equação, a partir do parâmetro do *time-lag*,  $\theta$  e da espessura da amostra,  $d$ :

$$D = \frac{d^2}{6 \cdot \theta} \quad \text{equação 5.5}$$

Onde  $\theta$  (em s) corresponde à intercepção no eixo dos xx num gráfico da pressão em função do tempo. Se o *time-lag* for muito pequeno, a difusão é muito rápida e o transporte é realizado por canais.

### Ensaio de sorção

Os ensaios de sorção foram obtidos através de técnica de termogravimetria. Inicialmente, foram colocadas 3 mg de cortiça num recipiente fechado e selado com o espaço superior, o *headspace*, saturado em vapor, durante uma semana, a uma temperatura controlada de 23 °C ± 2 °C. De seguida, ocorreu a etapa de dessorção que foi seguida por termogravimetria. A amostra de cortiça saturada foi

colocada numa balança à temperatura de 25°C, com um fluxo constante de azoto de 20 mL/min e a variação de massa foi registada ao longo do tempo. O coeficiente de sorção foi calculado a partir do último incremento de massa.

O coeficiente de sorção para cada vapor  $i$  ( $i$  denota o tipo de vapor e será  $w$  para água e  $et$  para o etanol) é dado por:

$$S_i = \frac{c_{i,cork}}{c_{i,HS}} \quad \text{equação 5.6}$$

Onde  $c_{i,cork}$ , é a concentração do vapor  $i$  (água ou etanol) na cortiça, em mol por grama de cortiça seca e  $c_{i,HS}$ , é a concentração do vapor no *headspace* (durante a fase de sorção), em mol por grama de ar seco.

A concentração do vapor na cortiça,  $c_{i,cork}$ , é obtida pela seguinte relação:

$$c_{i,cork} = \frac{n_{i,s}}{m_d} \quad \text{equação 5.7}$$

Onde  $n_{i,s}$  é a quantidade de vapor absorvido (em mol) e  $m_d$  é a massa de cortiça seca. A concentração no *headspace* é calculado a partir da pressão de vapor,  $p_{vi}$  e da pressão atmosférica  $p_{atm}$ , por:

$$c_{i,HS} = \frac{p_{vi}/p_{atm}}{\left(1 - \frac{p_{vi}}{p_{atm}}\right) M_{ar}} \quad \text{equação 5.8}$$

Onde  $M_{ar}$  é a massa molar do ar em g/mol.

### 5.5.4 Resultados

Os resultados dos ensaios de permeabilidade efectuados às amostras A e B estão descritos na Figura 5.17 e na Tabela 5.5.

Para ambas as amostras, obtiveram-se os seguintes resultados:

- A permeabilidade ao hélio permaneceu constante, independentemente dos vapores ensaiados;
- A permeabilidade ao hélio desceu drasticamente após a exposição das amostras aos líquidos: mais de 8 vezes, após o etanol líquido (amostra A) e cerca de 14 vezes após a água líquida (amostra B);

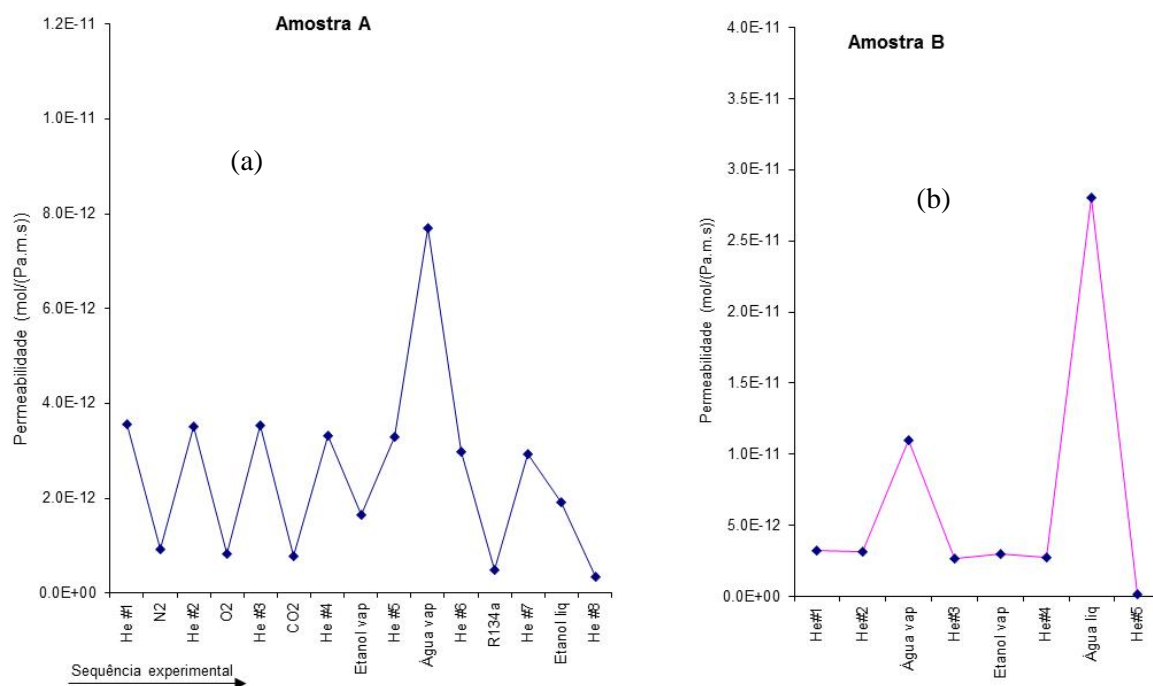


Figura 5.17- (a) Ilustra os valores dos coeficientes de permeabilidade obtidos para a amostra A ao longo do tempo. A amostra A foi testada para diversos gases, vapor de água e de etanol e etanol líquido. (b) – representa os resultados obtidos para a amostra B. Esta amostra foi testada a hélio, vapores de água e etanol e água líquida. As linhas utilizadas para ligar os pontos experimentais foram utilizadas somente para providenciar uma sequência temporal.

- A permeabilidade do vapor de água foi 4,6 e 3,6 vezes superior que a permeabilidade ao vapor de etanol, nas amostras A e B respectivamente.
- A permeabilidade aos líquidos foi superior à permeabilidade aos vapores, em ambas as amostras.



- A permeabilidade do vapor de etanol foi 2,2 vezes superior do que para o CO<sub>2</sub> apesar de terem a massa molar aproximada.
- Em ambas as amostras a permeabilidade da água e do etanol, em qualquer fase, foi superior a qualquer gás testado, incluindo o hélio.
- A exposição da cortiça aos líquidos alterou a permeabilidade aos gases, mesmo após uma secagem cuidadosa das amostras.

Tabela 5.5 – Coeficientes de permeabilidade obtidos, para os diversos componentes ensaiados para ambas as amostras A e B.

Amostra A		Amostra B	
Componente	Permeabilidade (10 <sup>-13</sup> mol/(Pa.m.s))	Componente	Permeabilidade (10 <sup>-13</sup> mol/(Pa.m.s))
He #1	35.6	He#1	32.4
N <sub>2</sub>	9.2	He#2	31.3
He #2	35.1	Água vap	110.1
O <sub>2</sub>	8.2	He#3	26.3
He #3	35.5	Etanol vap	30.1
CO <sub>2</sub>	7.7	He#4	27.4
He #4	33.2	Água liq	280.5
Etanol <sub>vap</sub>	16.6	He#5	1.9
He #5	33.1		
Água <sub>vap</sub>	77.0		
He #6	29.8		
R134a	5.0		
He #7	29.3		
Etanol <sub>liq</sub>	19.2		
He #8	3.5		
He #9	3.3		
He #10	3.0		
He #11	3.5		

A Figura 5.18 e a Figura 5.19 mostram as subidas de pressão obtidas para a água e para o etanol. Na Figura 5.18 também está representada a subida de pressão do CO<sub>2</sub>. A permeação da água exibe um

comportamento peculiar, começando com uma taxa de fluxo muito lenta e depois aumenta até que é atingido um estado estacionário com uma taxa de permeação mais elevada.

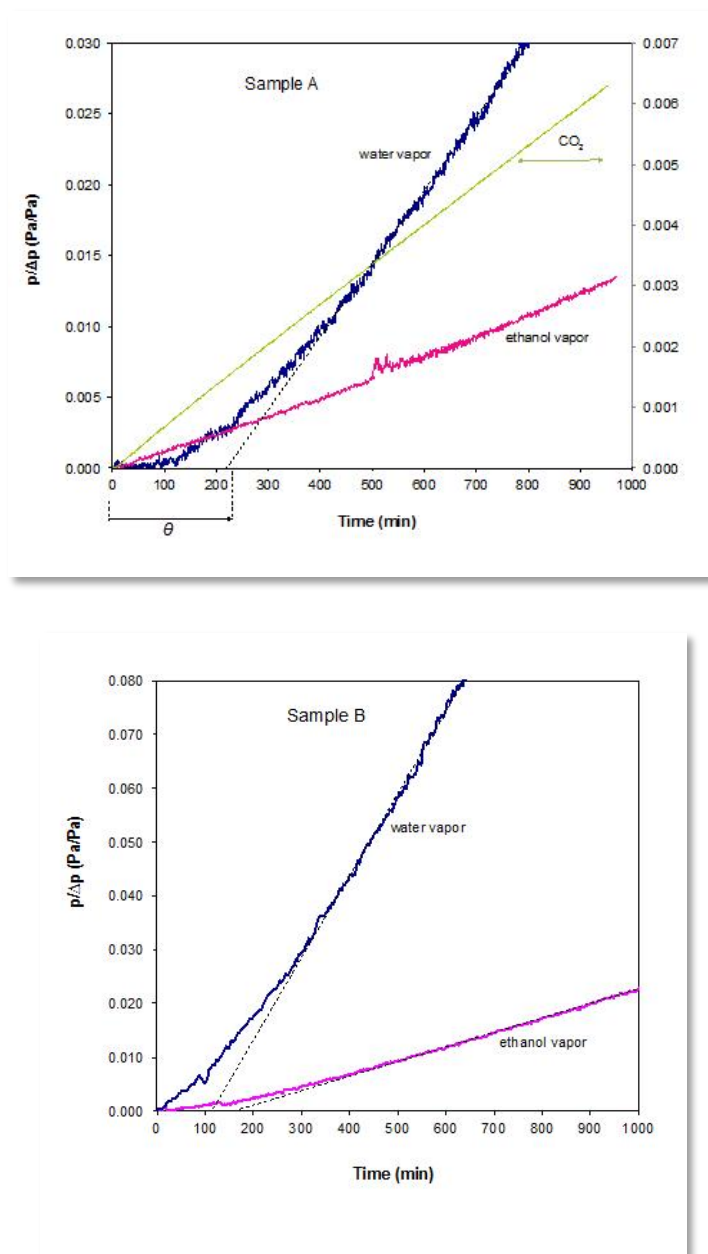


Figura 5.18 – Subida de pressão para os vapores de água e de etanol. Na amostra A também se encontra a subida de pressão obtida para o CO<sub>2</sub>. Os vapores apresentam um *time-lag* evidente ao contrário do CO<sub>2</sub>. A pressão foi normalizada à pressão de alimentação.

O etanol também exibe um desenvolvimento semelhante mas no estado estacionário atinge uma taxa de fluxo inferior. No caso do CO<sub>2</sub> o estado estacionário é atingido quase instantaneamente (na escala de tempo apresentada) e o mesmo acontece com todos os gases testados. O tempo necessário para

atingir um estado estacionário (*time lag*,  $\theta$ ) foi obtido através da intersecção da tangente no eixo dos xx, quando se atinge um declive constante como se encontra representado na Figura 5.18.

A evolução da pressão para a água líquida apresenta um comportamento semelhante ao vapor de água, onde se verifica claramente um *time-lag* necessário até se atingir o estado estacionário. O tempo foi aproximadamente igual ao verificado para o vapor, na mesma amostra. No caso do etanol líquido (amostra A) foi difícil de observar o *time-lag*.

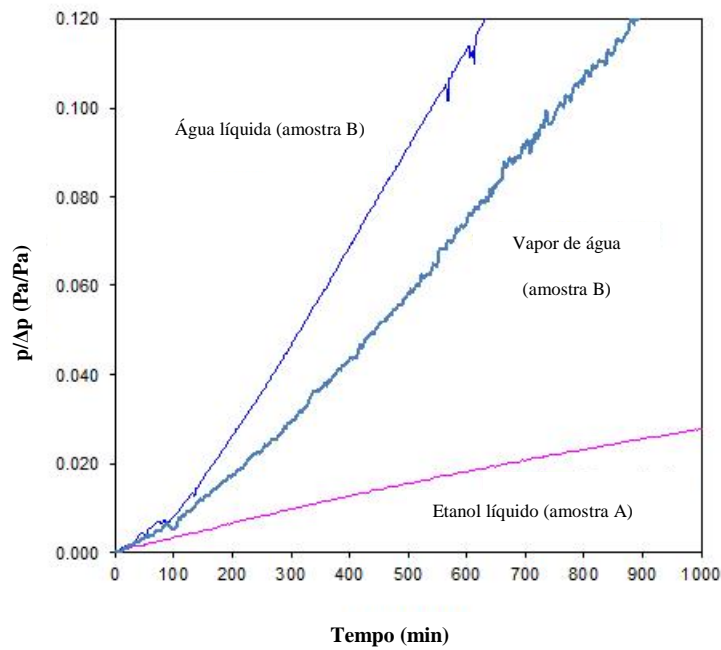


Figura 5.19 – Subida de pressão induzida pela água (vapor e líquido) e etanol líquido. No caso dos líquidos, a pressão é normalizada à pressão de vapor do respectivo permeado para permitir uma comparação.

Os coeficientes de difusão foram calculados a partir da equação 5.5 e estão apresentados na Tabela 5.6 juntamente com os valores encontrados na literatura.

Tabela 5.6 – Coeficientes de difusão ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) da cortiça obtidos em comparação com os encontrados na literatura

Componente/estado	Coeficiente de difusão ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	Origem
Água, vapor	$3,3 \times 10^{-11}$	Amostra A, por <i>time-lag</i>
	$1,5 \times 10^{-10}$	Amostra B, por <i>time-lag</i>
	$7,0 \times 10^{-12}$	Referência [119]
Etanol, vapor	$1,1 \times 10^{-10}$	Amostra B, por <i>time-lag</i>
	$1,4 \times 10^{-10}$	Amostra B, por <i>time-lag</i>
Água, líquido	$1,9 \times 10^{-11}$ até $2,5 \times 10^{-11}$	Referência [78]
	$1,8 \times 10^{-11}$	Referência [121]
	$2,8 \times 10^{-12}$ até $1,2 \times 10^{-11}$	Referência [118]

A Figura 5.20 ilustra a massa de cortiça em função do tempo, após exposição da amostra ao vapor de etanol e ao vapor de água. As condições de equilíbrio são atingidas quando se atinge um patamar bem definido. A massa inicial de cortiça,  $m_d$ , foi medida no instante  $t = 0$  e a massa de cortiça molhada,  $m_w$ , (mg), é a massa de cortiça média, obtida entre as 9 e as 12 horas de ensaio. A massa de água ou etanol absorvida pela cortiça nas condições de equilíbrio,  $m_s$ , é a diferença entre  $m_w$  e  $m_d$ .

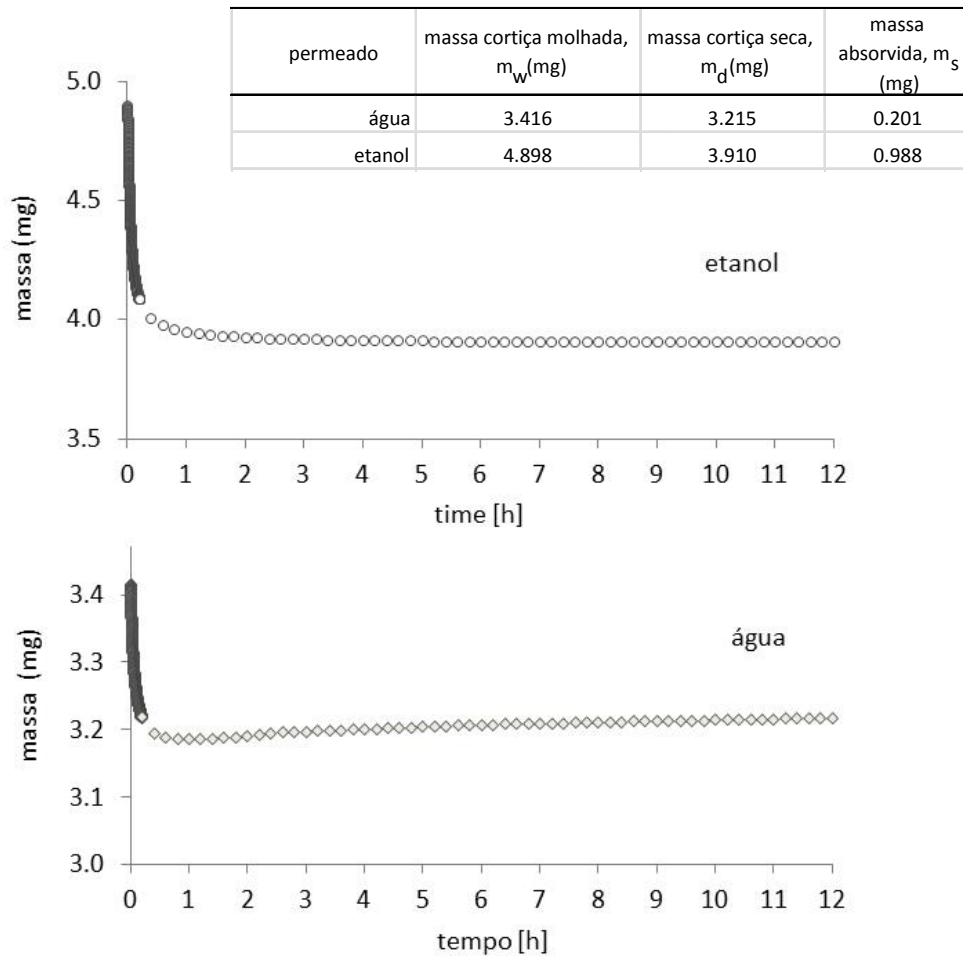


Figura 5.20 – Dessorção da água e do etanol a partir da cortiça cozida. A massa de cortiça foi registada durante 12 horas após a sua saturação em vapor. A amostra de cortiça foi testada a temperatura de 25°C, com um fluxo constante de azoto de 20 mL/min.  $m_w$  e  $m_d$  são respectivamente a massa de cortiça no início e no fim do ensaio.  $m_s$  é a massa absorvida nas condições de equilíbrio.

Os coeficientes de sorção calculados apresentam-se na Tabela 5.7. os resultados mostram que tanto o etanol como a água apresentam uma afinidade relevante com a cortiça, com a água a apresentar o valor mais elevado. O coeficiente de sorção da água significa que uma determinada quantidade de cortiça retém 3,5 vezes mais água do que o volume equivalente de vapor de água saturado.

Tabela 5.7 – Coeficientes de sorção do vapor de água e do vapor de etanol na cortiça cozida, a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$

$S_{\text{água}}$	$S_{\text{etanol}}$	$S_{\text{água}}/S_{\text{etanol}}$
3,5	2,1	1.7

Os coeficientes de sorção dos líquidos não foram calculados devido à dificuldade de obtenção valores correctos em virtude da estrutura alveolar da cortiça (estrutura não densa). De qualquer forma, espera-se que os coeficientes do mesmo composto sejam semelhantes independentemente de ser obtido em vapor ou no estado líquido.

## 5.5.5 Discussão

### Medição de Permeabilidade

Já foi apresentado anteriormente que a permeação gasosa pela cortiça ocorre via pequenas condutas entre as células, os plasmodesmata. Os cálculos efectuados para obter o diâmetro da abertura equivalente mostraram ser compatíveis com a observação da ultraestrutura da cortiça através da microscopia electrónica, que conduz a diâmetros do canal entre 40 a 100 nm.

É de alguma forma surpreendente que os vapores de água e de etanol permeiem a taxas superiores em relação aos gases. Contudo, ao observar com atenção a Figura 5.21 é evidente um comportamento diferente para os vapores, na cinética da permeação. Para ambas as amostras, o *time-lag* para vapores é muito superior que o observado para os gases. O *time-lag* do CO<sub>2</sub> é desprezável na escala de tempo representada. Como já foi descrito, o *time-lag* para o He foi inferior a 10 minutos e a mesma ordem de grandeza foi verificada para os restantes gases.

Contudo, para os vapores e líquidos testados a situação é bem diferente. Os vapores começam por permear lentamente, seguindo-se um aumento constante, após centenas de minutos (para a espessura das amostras testadas), atingindo-se finalmente um estado estacionário. Estes resultados são consistentes com os ensaios de sorção apresentados (Figura 5.20). De facto, a cortiça é capaz de absorver uma quantidade considerável de água e de etanol quando exposta aos seus vapores. Estes vapores difundem-se nas paredes celulares até atingir o outro lado e dessovem de seguida. Verifica-se um comportamento semelhante para a água líquida (Figura 5.19). No primeiro estágio a água é absorvida pela cortiça, difunde-se pela amostra e finalmente dessove no lado oposto, a uma taxa muito elevada. Para o etanol líquido o *time-lag* não é evidente. Aparentemente, o etanol poderá limpar parcialmente alguns dos canais obstruídos dissolvendo resíduos secos que se encontram pelo caminho. Depois de secar a amostra, os canais ficam de novo obstruídos com depósitos, já que a permeabilidade ao He desceu posteriormente.

Além disso, a solubilidade do etanol na cortiça é superior à solubilidade da água, levando a uma difusão mais rápida pelas paredes da cortiça. A cortiça possui uma elevada percentagem de suberina, o lípido responsável pela conhecida propriedade hidrofóbica da cortiça.

Analisando os resultados indicados na Tabela 5.6 verifica-se que o coeficiente de difusão da água líquida é superior ao do vapor de água. Também o coeficiente de difusão do vapor de água é ligeiramente superior ao do vapor de etanol o que seria expectável visto que o *time-lag* do etanol é superior ao do vapor de água

Também se verifica que os coeficientes de difusão da água e do etanol calculados por *time-lag* são sempre superiores aos referidos na literatura. Como já foi referido anteriormente, os *time-lag* de duração superior são uma indicação que o transporte não é exclusivamente feito por sorção - difusão, mas por outros meios. Os pequenos plasmodesmata são também uma via importante para a permeação da água e do etanol. Contudo, não é a via principal como é para o caso dos gases.

A Figura 5.21 ilustra a permeabilidade em função da massa do permeado. Observa-se de forma clara as diferenças entre os gases e os vapores. A permeabilidade para a água e para o etanol (vapor e líquido) não é explicada pela difusão de *Knudsen* (onde a sorção não é relevante), que foi utilizado anteriormente para explicar o transporte de gases pela cortiça.

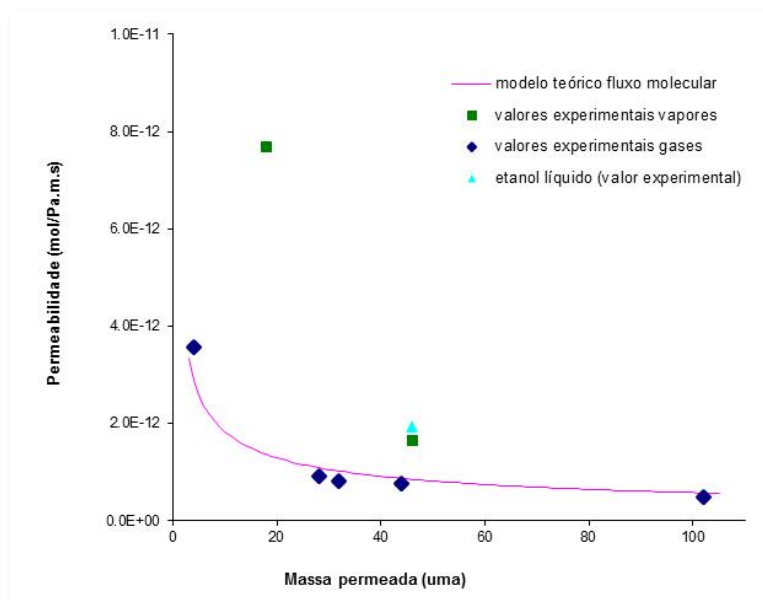


Figura 5.21 – A permeação pela cortiça segue o modelo do fluxo molecular num meio poroso. Para os vapores (água e etanol) este modelo não é o adequado.

Apesar da solubilidade do etanol na cortiça ser superior à solubilidade da água, a permeabilidade da cortiça à água é superior em relação ao etanol. Este facto sugere que a massa molecular da água (inferior à do etanol) é dominante em relação à solubilidade superior do etanol, levando a coeficientes de sorção e difusão superiores.

No caso dos vapores, a cortiça comporta-se como um material não inerte, com uma clara afinidade com os vapores seleccionados. Consequentemente pode ocorrer um aumento da concentração local dos vapores junto das paredes celulares e nos poros, assim como alguma plasticização da parede celular. Portanto, propõe-se que o transporte dos vapores pela cortiça pode ser explicado parcialmente pelo transporte pelos plasmodesma e parcialmente, pela solubilização dos vapores na cortiça e consequente difusão pelas paredes celulares. Este mecanismo paralelo está ilustrado na Figura 5.22.

Esta observação experimental foi de certa forma inesperada já que a cortiça é muitas vezes descrita como um vedante à prova de água. Contudo, deve-se ter em mente que a permeabilidade mais elevada de  $280,5 \times 10^{-13} \text{ mol/(m.s.Pa)}$  (observada para a água líquida, ver Figura 5.17 e Tabela 5.5) correspondem a menos de  $0,3 \text{ cm}^3$  de perda de água através de uma rolha de cortiça, após um ano. Além disso, os ensaios foram efectuados em cortiça não comprimida.

A diminuição das permeabilidades ao hélio após o contacto com os líquidos (redução de 90% no caso da água e 75% no caso do etanol) pode ser explicada pela alteração da estrutura da cortiça após a passagem dos componentes líquidos, que parece ser de forma irreversível.

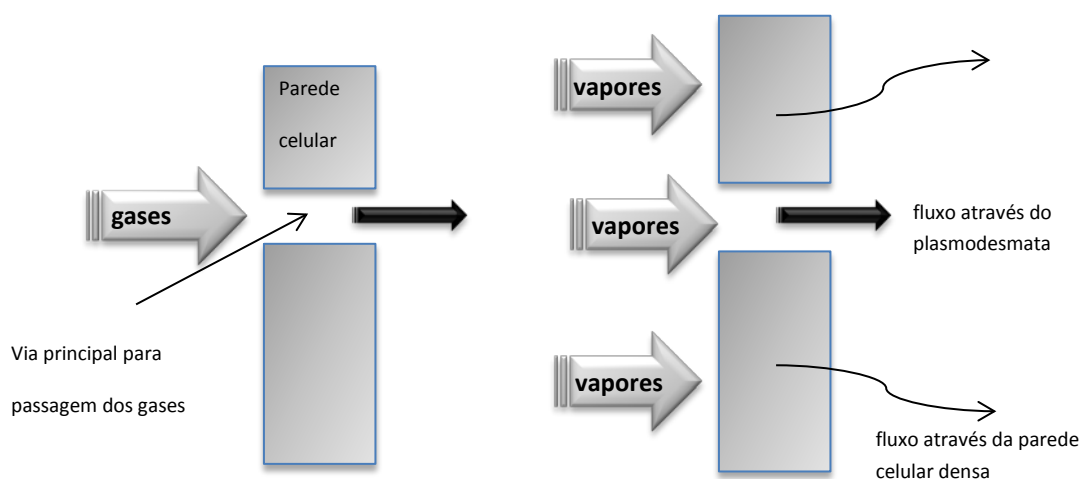


Figura 5.22 – Modelo de transporte proposto para os vapores na cortiça. De uma forma distinta dos gases, os vapores permeiam não só pelo plasmodesmata mas também através da parede celular densa.



Apesar da cortiça passar por um processo de cozedura antes dos ensaios, os resíduos do citoplasma permanecem dentro das células da cortiça assim como do plasmodesmata. Quando a cortiça é molhada por um líquido sob pressão durante muitas horas, como ocorre nestes ensaios, pode acontecer que alguns desses resíduos sejam arrastados para as pequenas aberturas dos canais. Além disso, os componentes solúveis podem ser transportados para os canais em conjunto com o líquido. Depois de secarem, os resíduos arrastados e os solutos já secos podem entupir permanentemente os pequenos canais diminuindo a passagem posterior dos gases.

### 5.5.6 Conclusões

Resumidamente pode-se concluir o seguinte:

- A água e o etanol permeiam pela cortiça não só pelos plasmodesmata mas também por sorção-difusão. Este facto verifica-se para ambas as fases, vapor e líquido.
- Nas amostras testadas, expor a cortiça a água e etanol líquidos, alterou permanentemente as permeabilidades aos gases.

Estas conclusões têm implicações nas rolhas de cortiça e da sua aplicação no engarrafamento do vinho. A permeabilidade ao oxigénio já verificada [79], [100], [101], [123], [124] deve ser reavaliada em consideração este trabalho. No que diz respeito à permeação espera-se que a cortiça molhada apresente um comportamento diferente da cortiça seca. Depois da cortiça ficar molhada, a entrada de oxigénio pode ficar reduzida num factor de 10, valor semelhante para o He verificado neste trabalho. Também é possível que a grande variabilidade da permeabilidade medida anteriormente para o He (3 ordens de grandeza), seja reduzida significativamente para a cortiça molhada, em concordância com os resultados de outros autores que estudaram as rolhas de cortiça em condições realistas [100].

Este estudo promove efectivamente um esclarecimento adicional sobre a questão relativa à orientação de armazenamento das garrafas de vinho. Em caso de longos períodos de armazenamento, os melhores resultados serão obtidos quando as garrafas são posicionadas na horizontal, condicionando a entrada oxigénio.

Como trabalho futuro, estes ensaios devem ser confirmados com a utilização de cortiças humedecidas e comprimidas.



## Apêndice A

### Calibração do volume correspondente ao passo do motor

Existem três tipos principais de metodologias para a medição de um volume desconhecido: cálculo directo do volume a partir das suas dimensões físicas [19], [20], [21] e [125]; através de uma expansão (ou compressão) adiabática [33] ou utilizando o método gravimétrico. Neste trabalho, a calibração do volume correspondente ao passo do motor, foi efectuada por um método gravimétrico, porque a balança analítica do laboratório já se encontrava calibrada e devidamente rastreada.

O volume mínimo obtido pelo deslocamento do êmbolo é determinado pelo passo do motor. A incerteza desse volume depende consequentemente da resolução e repetibilidade do passo do motor.

Sabendo que numa calibração típica são actuados na seringa cerca de 1000 passos, a primeira tarefa foi determinar exactamente a quanto correspondia esse volume. A medição do passo do motor (dos 1000 passos), através do método gravimétrico, consiste na determinação do volume da seringa, utilizando água como líquido de calibração, a uma determinada temperatura.

Dentro da seringa foi colocada água destilada (a seringa foi cuidadosamente preenchida de forma a não permanecerem bolhas de ar) e de seguida foi colocada no suporte que a ligava ao motor. Este era accionado de forma a deslocar 1000 passos. A água da seringa entrou para dentro de um pequeno recipiente que se encontrava sobre a balança e essa massa foi registada. Tentou minimizar-se o efeito da evaporação fazendo a calibração o mais rápido possível e usando-se um recipiente parcialmente fechado. Repetiu-se o mesmo procedimento 12 vezes, ou seja, no total foram accionados 12.000 passos pelo motor e foram registados os valores das pesagens a cada mil passos. A temperatura da água foi registada no início e fim do ensaio.

Para determinar o volume a uma dada temperatura de referência (tipicamente a 20°C), a partir de uma variação de massa aplica-se a seguinte expressão [126], [127]:

$$V_{1000\text{passos}} = (I_L - I_E) \times \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times [1 - \gamma(T_a - T_0)] + \delta V_{\text{evap}} + \delta V_{\text{rep}} \quad \text{Equação A-1}$$

Onde  $V_{1000passos}$  é o volume à temperatura de referência  $t_0$ , em mL,  $I_L$  é o resultado da pesagem obtido com o recipiente utilizado cheio com água em g,  $I_E$  é o resultado da pesagem com o recipiente vazio em g,  $\rho_w$  é a densidade da água, em g/mL à temperatura de calibração  $t$ , em °C,  $\rho_A$  é a densidade do ar, em g/mL, à temperatura de calibração  $t$ ,  $\rho_B$  é a densidade das massas utilizadas durante a calibração da balança em g/mL,  $\gamma$  é o coeficiente de expansão cubica do material constituinte da seringa, em °C<sup>-1</sup>,  $T_a$  é a temperatura da água utilizada na calibração, em °C,  $T_0$  é a temperatura de referência, em °C,  $\delta V_{evap}$  é a contribuição referente à evaporação em ml e  $\delta V_{rep}$  é a contribuição referente à repetibilidade do método em mL.

O cálculo da densidade da água, deve ser avaliada de acordo com o tipo de água utilizada (impurezas, teor de ar, composição isotópica, etc.) [128], [129]. A densidade, para o intervalo de temperatura entre 0°C e 40°C, pode ser calculada através da expressão indicada por Tanaka *et. al* [130].

A densidade do ar pode ser calculada a partir da expressão indicada no guia europeu EURAMET/cg-19 [127] (em que as condições ambientais se encontrem entre 940 hPa e 1080hPa, com temperaturas entre os 18°C e os 30°C e uma humidade relativa inferior a 80%).

O mesmo guia indica que o valor típico da densidade das massas utilizadas durante a calibração de uma balança é de 8g/ml.

A seringa utilizada na calibração era composta de vidro de borosilicato cujo coeficiente de expansão cúbica encontra-se disponível na literatura. O valor médio deste coeficiente é de  $3 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  para uma temperatura de 20°C.

Tabela A-1 – Sumário dos dados da calibração gravimétrica do volume correspondente a 1000 passos do motor com uma seringa de 1 ml.

Grandeza	Valor da grandeza
Massa	$2,769 \times 10^{-3} \text{ g}$
Temperatura da água	18,0 °C
Densidade da água	0.9986 g/ml
Densidade do ar	0,00117 g/ml
Densidade da massa das peças	8 g/ml
Coeficiente de expansão cúbica	$3 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$
<b><math>V_{1000 \text{ passos}}</math></b>	<b><math>2,795 \times 10^{-8} \text{ m}^3</math></b>

Finalmente, na Tabela A-1 estão descritas as condições de calibração do volume do passo do motor (valores médios para 1000 passos) e respectiva obtenção do volume correspondente a 1000 passos. Aplicando a equação A-1 obteve-se um volume de  $2,795 \times 10^{-8} \text{ m}^3$  ( $2,795 \times 10^{-11} \text{ m}^3$  por passo).

### Cálculo da incerteza referente ao volume

Através da equação A-1 é possível identificar as fontes que contribuem para a incerteza do volume referente aos 1000 passos, que são: as massas  $I_L$  e  $I_E$ , a temperatura da água  $T_a$ , a densidade da água  $\rho_w$ , a densidade do ar  $\rho_A$ , a densidade das peças  $\rho_A$ , o coeficiente de expansão cúbica do material constituinte da seringa,  $\gamma$ , a evaporação e a repetibilidade.

A expressão utilizada para determinar a incerteza da massa,  $u(m)$ , é descrita por:

$$u^2(m) = u^2(I_L) + u^2(I_E) \quad \text{Equação A-2}$$

A incerteza associada a  $I_L$  e a  $I_E$ , é obtida através da combinação da incerteza indicada no certificado de calibração da balança,  $u(bal)$ , (distribuição normal) com a resolução da balança  $u(R_{bal})$ , (distribuição rectangular):

$$u^2(I_L) = u^2(I_E) = u^2(bal) + u^2(R_{bal}) \quad \text{Equação A-3}$$

A incerteza da temperatura da água,  $u(t_{\text{agua}})$ , é obtida através do certificado de calibração do termómetro,  $u(cal_{\text{ter.}})$ , utilizado para medir a temperatura da água:

$$u^2(t_{\text{agua}}) = u^2(cal_{\text{ter.}}) \quad \text{Equação A-4}$$

Considerou-se que a incerteza expandida da densidade da água,  $u(\rho_w)$ , é de  $9 \times 10^{-4} \text{ Kg.m}^3$  [130].

A incerteza associada, à densidade do ar:  $u(\rho_A)$ , em g/ml, é dada por [127]:

$$u(\rho_A) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação A-5}$$

A contribuição da incerteza relativa à densidade das massas,  $u(\rho_B)$ , foi de 0.06g/ml, como indicado na *International Recommendation OIML R 111-1* [131].

O coeficiente de expansão cúbica é dependente do conhecimento do material que compõe a seringa. Devem utilizar-se valores cedidos pelo fabricante ou em caso de ausência de informação, devem procurar-se na literatura disponível. A incerteza desta componente,  $u(\gamma)$ , deve encontrar-se entre os 5 e os 10% e deve considerar-se uma distribuição rectangular.

Na Figura A-1 está ilustrado o resultado da calibração que inclui os 12000 passos, com uma recta de regressão linear.

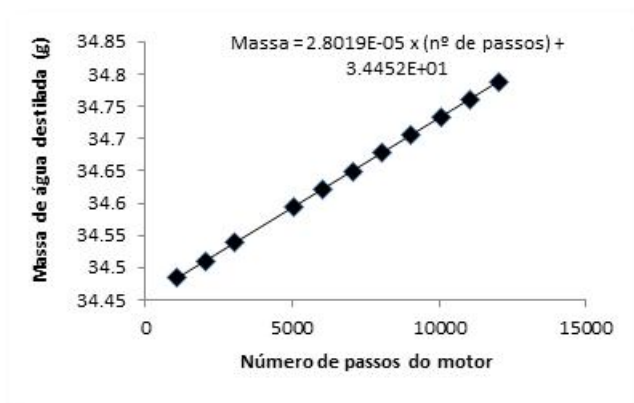


Figura A-1 Resultados obtidos da medição do volume correspondente a 1000 passos.

O valor da repetibilidade foi obtido através da maior diferença verificada entre o valor experimental e o obtido pela regressão linear, conforme indica a Tabela A-2.

Deve referir-se, que esta repetibilidade calculada, para além de incluir um termo referente à repetibilidade do método, abrange também os efeitos da não-uniformidade da seringa e da possível não contabilização total do número de passos do motor.

A incerteza do volume pode ser obtida através da seguinte equação:

$$u\left(V_0 = \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial m}\right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial T_a}\right)^2 u^2(T_a) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w}\right)^2 u^2(\rho_w) + \dots u^2(\partial(\delta V_{rep}))\right]\right) \quad \text{Equação A-6}$$

Os factores de sensibilidade encontram-se descritos no guia europeu EURAMET/cg-19 [127].

Tabela A-2 – Resultados da medição do volume do passo do motor para obtenção da repetibilidade.

Repetibilidade incluindo o ponto 4000 passos			
Nº de passos	Massa obtida (g)	Massa previsível (g)	Desvio (g)
1000	34.4841	34.4827	0.0014
2000	34.5084	34.5105	<b>0.0021</b>
3000	34.5390	34.5382	0.0008
5000	34.5935	34.5938	0.0003
6000	34.6218	34.6216	0.0002
7000	34.6494	34.6494	0.0000
8000	34.6774	34.6772	0.0002
9000	34.7045	34.7050	0.0005
10000	34.7326	34.7328	0.0002
11000	34.7606	34.7605	0.0001
12000	34.7887	34.7883	0.0004
Repetibilidade: $2.1 \times 10^{-6} \text{ g}$			

A incerteza-padrão de cada grandeza, os coeficientes de sensibilidade e a incerteza combinada encontram-se sumarizados na Tabela A-3. Verifica-se que a maior contribuição da incerteza referente à calibração do volume se encontra na massa, ou seja, na resolução e calibração da balança. As restantes contribuições, excepto a repetibilidade podem considerar-se desprezáveis face ao seu contributo na incerteza total.

Tabela A-3 – Resumo do balanço de incertezas referente à calibração do volume correspondente ao passo do motor.

Grandeza $x_i$	Valor da grandeza	$u(x_i)$	Divisor $d$	$c_i$	$\frac{c_i u(x_i)}{d}$	Inc. relativa (%)
$m$	$2,769 \times 10^{-5}$ g	$2.160 \times 10^{-4}$ g	1	1.0024	2.17E-04	99.99
$T_a$	18 °C	0.01 °C	2	-8.33E-11	-4.16E-13	0.00
$\rho_w$	0.9986 g/ml	$9.0 \times 10^{-7}$ g/ml	2	-2.78E-05	-1.25E-11	0.00
$\rho_A$	0,00117 g/ml	$2.887 \times 10^{-7}$ g/ml	$\sqrt{3}$	2.44E-05	4.06E-12	0.00
$\rho_B$	8 g/ml	0.06 g/ml	2	5.08E-10	1.52E-11	0.00
$\gamma$	$3 \times 10^{-6}$ °C	$3.0 \times 10^{-7}$ °C	$\sqrt{3}$	5.55E-05	1.67E-11	0.00
Rep.	$2,1 \times 10^{-6}$ g	$2,1 \times 10^{-6}$ g	$2\sqrt{3}$	1.0024	3.81E-06	0.01
$u(V_{1000 \text{ passo}})$					<b><math>2.166 \times 10^{-10} \text{ m}^3</math></b>	<b>100</b>

Desta forma, obtém-se que  $\Delta V_{1000 \text{ passos}} = 2,795 \times 10^{-8} \pm 2.166 \times 10^{-10} \text{ m}^3$ .



---

## CAPÍTULO 6. Referências

---

- [1] K. Jousten, Handbook of vacuum technology, Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [2] *NP EN 1330-8 Ensaios não destrutivos, Terminologia, Parte 8: Termos utilizados em ensaios de estanquidade*, Portugal: IPQ, 2000 .
- [3] G. L. Morini, Y. Yang, H. Chalabi e M. Lorenzini, “A Critical Review of the Measurement Techniques for the Analysis of Gas Microflows Through Microchannels.,” *Exp.Therm. Fluid Sci.*, vol. 35, pp. 849-865, 2011.
- [4] *Regulamento (CE) N° 842/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 17 de Maio de 2006.*
- [5] *Regulamento (CE) N° 1516/2007 da Comissão de 19 de Dezembro de 2007.*
- [6] *Decreto-Lei n.º 56/2011*, Lisboa: Diário da República, 2011.
- [7] EFACEC, “Relatório de Sustentabilidade,” EFACEC, 2007.
- [8] I. -. I. P. d. Qualidade, *VIM - Vocabulário internacional de metrologia*, Caparica, Portugal: IPQ, 2012.

- [9] C. Jackson Jr. e C. N. Sherlock, *Nondestructive Testing Handbook, Vol.1 Leak Testing*, Estados Unidos da América: American Society for Nondestructive Testing, 1998.
- [10] T. Al-Ati, J. Garza e J. H. Hotchkiss, "Simple Universal Permeation Apparatus," *Packag. Technol. Sci.*, vol. 16, pp. 249-257, 2003.
- [11] S. K. Papiernik, F. F. Ernst e S. R. Yates, "An Apparatus for Measuring the Gas Permeability of films," *J. Environ. Qual*, n.º 31, pp. 358-361, 2002.
- [12] A. Ranade, N. A. D'Souza, R. M. Wallace e B. E. Gnade, "High sensitivity gas permeability measurement system for thin plastic films," *Review of Scientific Instruments*, n.º 76, p. 013902, 2005.
- [13] X. D. Zhang, J. S. Lewis, S. D. Wolter, C. B. Parker e J. T. Glass, "High sensitivity permeation measurement system for "ultrabarrier" thin films," *J. Vac. Sci. Technol*, n.º 25, pp. 1587-1593, 2007.
- [14] H. Czichos, T. Saito e L. Smith, *Handbook of Metrology and Testing*, Heidelberg: Springer, 2011.
- [15] C. D. Ehrlich e J. A. Basford, "Recommended practices for the calibration and use of leaks," *J. Vac. Sci. Technol. A*, n.º 10(1), pp. 1-17, 1992.
- [16] P. Otal, J.-C. Legras e F. Boineau, "Étalonnage des fuites d'hélium: méthodes de référence et dissémination de 10-10 Pa.m<sup>3</sup>.s-1 à 10-2 Pa.m<sup>3</sup>.s-1," *Revue Française de Métrologie*, n.º 17, pp. 3-9, 2009.
- [17] *EN 13192 Non destructive testing - Leak testing - Calibration of reference leaks for gases*, 2001.
- [18] S. M. Thornberg, "Stepped linear piston displacement fundamental leak calibration system," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, n.º 4, pp. 2522-2527, 1988.
- [19] U. Wälchli, A. L. Stöckli, F. Rapp, M. A. Bösch e A. Schmid, "Fundamental leak calibration system for gas leaks with a defined pressure difference over the leak element," *J. Vac. Sci. Technol. A*, n.º 14(3), pp. 1247-1251, 1996.
- [20] K. Jousten e U. Becker, "A primary standard for the calibration of sniffer tes leak devices," *Metrologia*, n.º 46, pp. 560-568, 2009.

- [21] M. Bergoglio e D. Mari, “INRIM primary standard for microgas-flow measurements with reference to atmospheric pressure,” *Measurement*, 2011.
- [22] F. Boineau, “Characterization of the LNE constant pressure flowmeter for the leak flow rates measurements with reference to vacuum and atmospheric pressure,” *PTB-Mitteilungen*, n.º 121, p. 313, 2011.
- [23] I. Morgado, *Tese de Doutorado: Design and realization of a primary and secondary leak standards for the measurement of leak flow rates of refrigerantes*, Centre d'Energétique et des Procédés, Ecole des Mines de Paris, 2008.
- [24] *EN 14624 Performances of mobile leak detectors and of room controllers of halogenated refrigerants*, Janeiro de 2012.
- [25] Inficon, “<http://www.inficon.com>,” Inficon, 2007. [Online]. Available: [http://www.inficon.com/download/en/mila01e1-3%20\(0705\)%20Leak%20detection%20Catalog%20engl.pdf](http://www.inficon.com/download/en/mila01e1-3%20(0705)%20Leak%20detection%20Catalog%20engl.pdf). [Acedido em 29 12 2012].
- [26] D. Pražák, J. Zůda e L. Peksa, “Calibration of secondary standard leaks by means of mass comparison,” em *Proceedings in IMEKO 2010 TC3, TC5 and TC22 Conferences Metrology in Modern Context*, Pattaya, Chonburi, Thailand, 2010.
- [27] D. Pražák, J. Zůda, J. Tesař, L. Peksa e M. Vičar, “Perspectives of atmospheric reference leaks calibration by gravimetric method,” *Measurement*, n.º Aguarda publicação, 2012.
- [28] F. E. Jones, *Techniques and Topics in Flow Measurement*, Florida: CRC Press, 1995.
- [29] W. Jitschin, U. Weber e H. K. Hartmann, “Convenient primary gas flowmeter,” *Vacuum*, n.º 8-10, pp. 821-824, 1995.
- [30] W. Jitschin, M. Ronzheimer e S. Khodabakhshi, “Gas flow measurement by means of orifices and Venturi tubes,” *Vacuum*, n.º 53, pp. 181-185, 1999.
- [31] W. Jitschin, “Gas flow measurement by the thin orifice and the classical Venturi tube,” *Vacuum*, n.º 76, pp. 89-100, 2004.
- [32] I. Morgado, P. Otal, J.-C. Legras e D. Clodic, “Traçability of refrigerant leak tightness,” em *Proceedings in XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology*, Lisboa, 2009.

- [33] I. Morgado, J. C. Legras e D. Clodic, “Primary standard for the calibration of refrigerant leak flow rates,” *Metrologia*, n.º 47, pp. 135-145, 2012.
- [34] Y. Yingzhong e D. Clodic, “Leak flow rate of MAC systems and components 1- Laboratoty tests, fleet tests and correlation factor,” *Int. J. Refrig.*, n.º 33, pp. 1465-1477, 2010.
- [35] D. Clodic e . A. Zoughaib, “Measurement of leak flow rates of MAC components by infra-red spectrophotometry, and calculations of annual leak flow rates,” em *Proceedings in VDA Alternate Refrigerant Wintermeeting*, Saalfelden, Austria., 2004.
- [36] X. D. Zhang, J. S. Lewis, C. B. Parker, J. T. Glass e S. D. Wolter, “Measurement of reactive and condensable gas permeation using a mass spectrometer,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, n.º 26, pp. 1128-1137, 2008.
- [37] C. Brazinha, A. P. Fonseca, O. M. Teodoro e J. G. Crespo, “On-line and real-time monitoring of organophilic pervaporation by mass spectrometry,” *J. Membrane Sci.*, vol. 347, p. 83–92, 2010.
- [38] D. P. Faria, A. L. Fonseca, H. Pereira e O. M. N. D. Teodoro, “Permeability of Cork to Gases,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, n.º 3590–3597, 2011.
- [39] A. Calcatelli, M. Bergoglio e D. Mari, “Leak detection, calibrations and reference flows: practical example,” *Vacuum*, n.º 81, pp. 1538-1544, 2007.
- [40] J. M. Hidalgo e J. L. Segovia, “Leak calibration by comparison with reference standard leaks,” *Vacuum*, n.º 82, pp. 1151-1156, 2008.
- [41] M. Bergoglio, A. Calcatelli e G. Rumiano, “Gas flowrate measurements for leak calibration,” *Vacuum*, n.º 8-10, pp. 763-765, 1995.
- [42] A. L. Fonseca, D. P. Faria e O. M. Teodoro, “Leak Calibration Method for any Gas at a Variable Pressure,” em *7IVM P52, 7th Iberian Vacuum Meeting & 5th European Topical Conference on Hard Coatings, (RIVA7)*, Monte de Caparica, 2008.
- [43] A. P. Fonseca e O. M. N. D. Teodoro, “Measurement and calibration of microflows in a wide pressure range,” em *4th Symposium on Vacuum Based Science and Technology*, Koszalin - Kolobrzeg, Polónia, 2009.
- [44] NIST, “<http://webbook.nist.gov>,” NIST, 2011. [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C811972&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>.

[Acedido em 18 12 2012].

- [45] D. Clodic, Zero Leaks, Limiting Emissions of Refrigerants, Atlanta: ASHRAE.
- [46] EA-4/02 - *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration*, European Accreditation, 1999.
- [47] ISO, "ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)," 2008.
- [48] *ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment -- General requirements for proficiency testing*, ISO, 2010.
- [49] I. Morgado, . D. Pražák, M. Bergoglio e K. Jousten , "R-134a leak comparison in atmospheric pressure – Results of the EURAMET project 1115," em *Book of Abstracts of the 5th CCM international conference on pressure and vacuum metrology*, Braunschweig, 2011.
- [50] M. Bergoglio, G. Raiteri, G. Rumiano e W. Jitschin, "Intercomparison of gas flow-rate measurements at IMGC, Italy, and UASG, Germany, in the range from  $10^{-8}$  to  $10^{-3}$  Pa m<sup>3</sup>/s," *Vacuum*, n.º 6, p. 561–567, 2006.
- [51] IPQ, *NP EN ISO/IEC 17025:2005 - Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração*, IPQ, 2005.
- [52] I. Borde, M. Jelinek e N. C. Daltrophe, "Absorption system based on the refrigerant R134a," *Int. J. Refrig.*, vol. 18, n.º 6, p. 387–394, 1995.
- [53] A. McCulloch e A. A. Lindley, "From mine to refrigeration: a life cycle inventory analysis of the production of HFC-134a," *Int. J. Refrig.*, vol. 26, n.º 8, p. 865–872, 2003.
- [54] Y. H. Yau e Y. C. Foo, "Comparative study on evaporator heat transfer characteristics of revolving heat pipes filled with R134a, R22 and R410A," *Int. Commun Heat Mass*, vol. 38, p. 202–211, 2011.
- [55] K. W. Cheong e S. B. Riffat, "Monitoring Hydrofluorocarbon Refrigerant Leakage from Air-Conditioning Systems in Buildings," *Appl. Energ.*, vol. 53, pp. 341–347, 1996.
- [56] A. P. Fonseca, T. Batista e O. M. Teodoro, "Design and characterization of refrigerant reference leaks," em *12th European Vacuum Conference*, Dubrovnik, Croácia, 2012.
- [57] M. Bergoglio and D. Mari, "Leak rate metrology for the society and industry," *Measurement*,

- vol. 45, no. 10, pp. 2434-2440, 2012.
- [58] P. J. Abbott e S. A. Tison, “Commercial helium permeation leak standards: Their properties and reliability,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 14, n.º 3, pp. 1242-1246, 1996.
- [59] NIST, “NIST webbook,” 2011. [Online]. Available: [http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?TLow=-10&THigh=30&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C811972&Action=Load&Type=SatP&TUnit=C&PUnit=bar&DUnit=mol%2Fm3&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa\\*s&STUnit=N%2Fm2&RefState=DEF](http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?TLow=-10&THigh=30&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C811972&Action=Load&Type=SatP&TUnit=C&PUnit=bar&DUnit=mol%2Fm3&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm2&RefState=DEF). [Acedido em 29 12 2012].
- [60] M. M. Gomes, “Rubberpedia,” Rubberpedia, [Online]. Available: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-silicone.php>. [Acedido em 7 Novembro 2012].
- [61] R. B. Simpson, Rubber Basics, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Ltd, 2002.
- [62] S. S. Products, “Silicone Rubber Sheet,” Samco Silicone Products, [Online]. Available: [http://www.samco.co.uk/pdfs/datasheet\\_6.pdf](http://www.samco.co.uk/pdfs/datasheet_6.pdf). [Acedido em 7 11 2012].
- [63] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman e I. Pinnau, “Gas sorption, diffusion, and permeation in Poly(dimethylsiloxane),” *J Polym. Sci. Pol. Phys*, vol. 38, pp. 415-434, 2000.
- [64] H. Lin e B. D. Freeman, “Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide),” *J. Membrane Sci.*, n.º 239, p. 105–117, 2004.
- [65] Y. Yu, *Tese de doutoramento: Generic approach of refrigerant HFC-134a emission modes from mobile air conditioning (MAC) systems*, Centre d'Energétique et des Procédés, Ecole des Mines de Paris, 2008.
- [66] J.-J. Shieh e T. S. Chung, “Gas permeability, diffusivity and solubility of Poly(4-Vinylpyridine) film,” *J Polym. Sci. Pol. Phys*, vol. 37, pp. 2851-2861, 1999.
- [67] G. J. van Amerongen, “The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility,” *J. Appl. Phys.*, pp. 972-985, 1946.
- [68] A. S. Michaels, W. R. Vieth e J. A. Barrie, “Diffusion of gases in polyethylene terephthalate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, n.º 1, pp. 13-20, 1963.

- [69] H. Zhang e A. Cloud, “The permeability characteristics of silicone rubber,” em *Proceedings in Coatings and sealants section*, Dallas, 2006.
- [70] C. Brazinha, A. P. Fonseca, H. Pereira, O. M. N. D. Teodoro e J. G. Crespo, “Gas transport through cork: modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material.,” *J. Membrane Sci.*, vol. 428, pp. 52-62, 2013.
- [71] C. Brazinha , A. P. Fonseca, H. Pereira, O. M. Teodoro e J. G. Crespo, “Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material,” *Procedia Engineering*, vol. 44, pp. 529-531, 2012.
- [72] O. M. Teodoro, A. P. Fonseca, H. Pereira e A. M. Moutinho, “Vacuum Physics Applied to the Transport of Gases Through Cork,” *Vacuum*, 2012.
- [73] A. P. Fonseca, C. Brazinha, H. Pereira, J. G. Crespo e O. M. Teodoro, “The permeability of cork for water and ethanol,” *J. Agric. Food Chem.*, 2013.
- [74] A. Costa, H. Pereira e M. Madeira, “Analysis of spatial patterns of oak decline in cork oak woodlands in Mediterranean conditions,” *Ann. For. Sci*, n.º 67, pp. 204-213, 2012.
- [75] V. B. Sousa, S. Leal, T. Quilhó e H. Pereira, “Characterization of cork oak (*Quercus Suber*) wood anatomy,” *IAWA J.*, n.º 2, pp. 149-161, 2009.
- [76] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel e R. L. Reis, “Cork: properties, capabilities and applications,,” *Int. Materials Rev.*, vol. 50, n.º 6, pp. 345-365, 2005.
- [77] R. T. Teixeira e H. Pereira, “Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells,” *Microsc. Microanal.*, vol. 15, pp. 539-544, 2009.
- [78] M. A. Fortes, M. E. Rosa e H. Pereira, A Cortiça, Lisboa: Instituto Superior Técnico IST Press, 2004, pp. 18, 88.
- [79] T. Karbowiak, R. D. Gougeon, J. B. Alinc, L. Brachais, F. Debeaufort, A. Voilley e D. Chassagne, “Wine Oxidation and the Role of Cork,” *Food Sci and Nutrition*, vol. 50, pp. 20-52, 2010.
- [80] H. Pereira, M. E. Rosa e M. A. Fortes, “The cellular structure of cork from *Quercus Suber* L.,” *IAWA Bull.*, vol. 8, n.º 3, pp. 213-218, 1987.

- [81] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*, Oxford: Elsevier, 2007.
- [82] N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. J. D. Silvestre, C. Pascoal Neto e A. Gandini, “Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition,” *Int. J. of Biolog. Macromolec.*, vol. 22, pp. 71-88, 1998.
- [83] R. T. Teixeira e H. Pereira, “Suberized Cell Walls of Cork from Cork Oak Differ from Other Species,” *Microsc. Microanal.*, vol. 16, p. 569–575, 2010.
- [84] H. Pereira, J. Graça e C. Baptista, “The effect of the growth rate on the structure and compressive properties of cork,” *IWA Bull.*, vol. 13, n.º 4, pp. 389-396, 1992.
- [85] S. Leal, V. B. Sousa e H. Pereira, “Radial variation of vessel size and distribution in cork oak wood (*Quercus suber* L.),” *Wood Science and Technol.*, vol. 41, n.º 4, pp. 339-350, 2007.
- [86] O. Anjos, H. Pereira e M. E. Rosa, “Tensile properties of cork in the tangential direction: Variation with quality, porosity, density and radial position in the cork plank,” *Materials and Design*, vol. 31, p. 2085–2090, 2010.
- [87] H. Pereira, “Chemical-Composition and Variability of Cork from *Quercus Suber* L.,” *Wood Science and Technol.*, vol. 22, n.º 3, pp. 211-218, 1988.
- [88] A. Limmer, “Do corks breathe?,” *Aust. N. Z. Grapegrower Winemaker. Tech. Issue*, pp. 89-98, 2005.
- [89] G. K. Crochier, “Measuring oxygen ingress during bottling/storage,” *Pract. Winery Vineyard*, pp. 1-6, Jan/Feb 2007.
- [90] N. Mills, P. Lopes e M. Cabral, “Oxygen brings new life to closure debate.,” *Aust. N. Z. Grapegrower Winemaker, Annu. Tech. Issue*, pp. 112-114, 2006.
- [91] G. K. Skouroumounis, M. J. Kwiatkowski, I. L. Frances, H. Oakey, D. L. Capone, B. Duncan, M. A. Sefton e E. J. Waters, “The impact of closure type and storage conditions on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded Chardonnay wine during five years’ storage.,” *Aust. J. Grape. Wine Res.*, vol. 11, pp. 369-377, 2005.
- [92] P. Godden, L. Francis, J. Field, M. Gishen, A. Coulter, P. Valente, P. Hoj e E. Robinson, “Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling,” *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 7, pp. 64-105, 2001.



- [93] P. Lopes, C. Saucier, P. L. Teissedre e Y. Glories, “Main Routes of Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, p. 5167–5170, 2007.
- [94] G. F. T. Centre, “Determination of oxygen permeation into containers”. United States Patente 6,561,008, 13 May 2003.
- [95] M. F. Poças, B. Ferreira, J. Pereira e T. Hogg, “Measurement of oxygen transmission rate through foamed materials for bottle closures,” *Packag. Technol. Sci.*, vol. 23, n.º 1, p. 27–33, 2010.
- [96] A. Limmer, “The ‘permeability’ of closures,” *Aust. N. Z. Grapegrower Winemaker, Annu. Tech. Issue*, n.º 509, pp. 106-111, 2006.
- [97] A. Costa e H. Pereira, “Influence of cutting direction of cork planks on the quality and porosity characteristics of natural cork stoppers,” *Forest Systems*, vol. 19, n.º 1, pp. 51-60, 2010.
- [98] N. Mills, “Sealing themes and variations,” *Wine Ind. J.*, vol. 20, pp. 52-58, 2005.
- [99] P. Godden, K. Lattey, L. Francis, M. Gishen, G. Cowey, M. Holdstock, E. Robinson, E. Waters, G. Skouroumounis, M. Sefton, D. Capone, M. Kwiatkowski, J. Field, A. Coulter, N. D’Costa e B. Bramley, “Towards offering wine to the consumer in optimal condition - the wine, the closures and other packaging variables: a review of AWRI research examining the changes that occur in wine after bottling,” *Aust. N. Z. Wine Ind. J.*, vol. 20, pp. 20-30, 2005.
- [100] P. Lopes, C. Saucier e Y. Glories, “Nondestructive Colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, pp. 6967-6973, 2005.
- [101] P. Lopes, C. Saucier, P. L. Teissedre e Y. Glories, “Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, pp. 6741-6746, 2006.
- [102] A. Hart e A. Kleinig, “The role of oxygen in the aging of bottled wine,” *Wine Press Club of New South Wales: Australia*, pp. 1-14, 2005.
- [103] A. Silva, M. Lambri e M. D. de Faveri, “Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 216, pp. 529-534., 2003.

- [104] M. E. Rosa, H. Pereira e M. A. Fortes, “Effects of hot water treatment on the structure and properties of cork,” *Wood Fiber Sci.*, vol. 22, pp. 149-164, 1990.
- [105] A. M. C. Moutinho, M. E. F. Silva e M. Áurea Cunha, *Tecnologia de vácuo*, Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 1980.
- [106] I. Pinnau e L. G. Toy, “Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene,” *J. Membr. Sci.*, vol. 109, pp. 125-133, 1996.
- [107] I. Pinnau e L. G. Toy, “Transport of organic vapors through poly( 1-trimethylsilyl- 1-propyne),” *J. Membr. Sci.*, vol. 116, pp. 199-209, 1996.
- [108] A. Y. Alentiev, V. P. Shantarovich, T. C. Merkel, V. I. Bondar, B. D. Freeman e Y. P. Yampolskii, “Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in glassy amorphous Teflon AF 1600,” *Macromolecules*, vol. 35, pp. 9513-9522, 2002.
- [109] M. G. De Angelis, G. C. Sarti e F. Doghieri, “Correlations between penetrant properties and infinite dilution gas solubility in glassy polymers: NELF Model Derivation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 7645-7656, 2007.
- [110] T. Zivkovic, N. E. Benes e H. J. M. Bouwmeester, “Gas transport efficiency of ceramic membranes: comparison of different geometries,” *J. Membr. Sci.*, vol. 236, pp. 101-108, 2004.
- [111] A. Mas, J. Puig, N. Lladó e F. Zamora, “Sealing and storage position effects on wine evolution,” *J. Food Sci.*, vol. 67, n.º 4, pp. 1374-1378, 2002.
- [112] I. Villaescusa, M. Martínez e N. Miralles, “Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 75, pp. 812-816, 2000.
- [113] R. Machado, J. R. Carvalho e M. J. Correia, “Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, pp. 1340-1348, 2002.
- [114] N. Chubar, J. R. Carvalho e M. J. N. Correia, “Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II),” *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 230, pp. 57-65, 2003.
- [115] T. Karbowiak, A. K. Mansfield, V. D. Barrera-García e D. Chassagne, “Sorption and diffusion properties of volatile phenols into cork,” *Food Chemistry*, vol. 122, pp. 1089-1094,

- 2010.
- [116] D. A. Barker, D. L. Capone, A. P. Pollnitz, H. J. McLean, I. L. Francis, H. Oakey e M. A. Sefton, “Absorption of 2,4,6-trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment.,” *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 7, pp. 40-46, 2001.
  - [117] D. L. Capone, G. K. Skouroumounis e M. A. Sefton, “Permeation of 2,4,6-trichloroanisole through cork closures in wine bottles.,” *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 8, pp. 196-199, 2002.
  - [118] M. E. Rosa, H. Pereira, e M. A. Fortes, “Water absorption by cork,” *Wood Fiber Sci.*, vol. 25, pp. 339-348, 1993.
  - [119] H. Adão, I. M. Veiga, A. C. Fernandes e B. Saramago, “Water absorption by cellular polymers.,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, pp. 1129-1131, 1996.
  - [120] S. Lequin, D. Chassagne, T. Karbowiak, R. Gougeon, L. Brachais e J. P. Bellat, “Adsorption equilibria of water vapor on cork.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, pp. 3438-3445, 2010.
  - [121] A. J. Teti, D. E. Rodriguez, J. F. Federici e C. Brisson, “Non-Destructive Measurement of Water Diffusion in Natural Cork Enclosures Using Terahertz Spectroscopy and Imaging,” *J Infrared Milli Terahz Waves*, vol. 32, p. 513–527, 2011.
  - [122] S. W. Rutherford e D. D. Do, “Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes.,” *Adsorption*, vol. 3, p. 283–312, 1997.
  - [123] M. A. Silva, M. Julien, M. Jourdes e P. L. Teissedre, “Impact of closures on wine post-bottling development: a review,” *European Food Research and Technology*, vol. 233, n.º 6, pp. 905-914, 2011.
  - [124] L. Brotto, F. Battistutta, L. Tat, P. Comuzzo e R. Zironi, “Modified Nondestructive Colorimetric Method To Evaluate the Variability of Oxygen Diffusion Rate through Wine Bottle Closures,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, n.º 6, p. 3567–3572, 2010.
  - [125] K. E. McCulloh, C. R. Tilford, C. D. Ehrlich e F. G. Long, “Low-range flowmeters for use with vacuum and leak standards,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, n.º 5 (3), pp. 376-381, 1987.
  - [126] *ISO 4787:2010 - Laboratory glassware -- Volumetric instruments -- Methods for testing of capacity and for use*, 2012.
  - [127] *EURAMET/cg-19/v.01 - Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric*

*volume calibration*, Euramet publications, 2009.

- [128] E. Batista, L. Pinto, E. Filipe e . A. M. van der Veen, “Calibration of micropipettes: Test methods and uncertainty analysis,” *Measurement*, n.º 3, pp. 338-342, 2007.
- [129] E. Batista e R. Paton, “The selection of water property formulae for volume and flow calibration,” *Metrologia*, n.º 44, p. 453–463, 2007.
- [130] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto e N. Bignell, “Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports,” *Metrologia*, n.º 38, pp. 301-309, 2001.
- [131] *International Recommendation OIML R 111-1*, OILM, Edition 2004.